

SÉRIE A, N° 1389

N° D'ORDRE :

2254

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Radu TITEICA

1^{re} THÈSE. — SPECTRES DE VIBRATION ET STRUCTURE DE QUELQUES
MOLÉCULES POLYATOMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 FEV 1933 1933 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN *Président.*

CH. MAUGUIN } *Examineurs.*
F. PERRIN..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1933

SERIE A, N° 1389

N° D'ORDRE :

2254

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Radu TITEICA

1^{re} THÈSE. — SPECTRES DE VIBRATION ET STRUCTURE DE QUELQUES
MOLÉCULES POLYATOMIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 1933 devant la Commission d'examen

MM. JEAN PERRIN	<i>Président.</i>
CH. MAUGUIN	} <i>Examineurs.</i>
F. PERRIN	

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1933

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire.... M. MOLLIARD:

Profess. honoraires. { H. LE CHATELIER. EMILE PICARD.
H. LEBESGUE. RÉMY PERRIER.
A. FERNBACH. LÉON BRILLOUIN.
A. LEDUC. A. DEREIMS.

E. GOURSAT.....	Analyse supérieure et algèbre supér.
P. JANET.....	Electrotechnique générale.
F. WALLERANT...	Minéralogie.
P. PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécanique céleste
M. CAULLERY.....	Zoologie (Evolution des êtres organisés)
EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
H. ABRAHAM.....	Physique.
M. MOLLIARD.....	Physiologie végétale.
E. CARTAN.....	Géométrie supérieure.
GABRIEL BERTRAND	Chimie biologique.
JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
L. LAPICQUE.....	Physiologie générale.
M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN.....	Chimie générale.
L. MARCHIS.....	Aviation.
E. VESSIOT.....	Théorie des fonct. et théorie des transf.
A. COTTON.....	Physique générale.
J. DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
CHARLES FABRY...	Physique.
R. LESPIEAU.....	Théories chimiques.
P. PORTIER.....	Physiologie comparée.
CHARLES PÉREZ...	Zoologie.
E. BLAISE.....	Chimie organique.
P.-A. DANGEARD..	Botanique.
LÉON BERTRAND..	Géolog. structurale et géolog. appliquée.
E. RABAUD.....	Biologie expérimentale.
G. JULIA.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
PAUL MONTEL.....	Mécanique rationnelle.
V. AUGER.....	Chimie appliquée.
P. WINTREBERT..	Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCO.....	Biologie maritime.
EUGÈNE BLOCH....	Physique théorique et phys. céleste.
N.....	Etude des combustibles.
L. LUTAUD.....	Géogr. physique et géol. dynamique.
HENRI VILLAT....	Mécanique des fluides et applications.
CH. JACOB.....	Géologie.
P. PASCAL.....	Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN..	Théories physiques.
E. ESCLANGON....	Astronomie.
H. BENARD.....	Mécanique expérimentale des fluides.
C. MAUGUIN.....	Minéralogie.
L. BLARINGHEM..	Botanique.
A. GUILLIERMOND.	Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY.....	Mathématiques générales.
A. DUFOUR.....	Physique (P. C. N.).
H. BÉGHIN.....	Mécanique physique et expérimentale.
De BROGLIE.....	Théories physiques.

Professeurs



E. PÉCHARD.....	Chimie (Ens. P. C. N.).	FOCH.....	Méc. exp. des fluides.
A. GUILLET.....	Physique.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. N.).
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	VILLEY.....	Méc. phys. et expér.
A. MICHEL-LEVY	Pétrographie.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
H. MOUTON.....	Chimie physique.	FREUNDLER.....	Chimie (P. C. N.).
L. DUNOYER.....	Optique appliquée.	PRENANT.....	Zoologie.
M. JAVILLIER....	Chimie biologique.	P. JOB.....	Chimie générale.
ROBERT-LEVY...	Zoologie.	CHRETIEN.....	Optique appliquée.
A. DEBIERNE....	Radioactivité.	G. BOHN.....	Zoologie (P. C. N.).
E. DARMOIS.....	Physique.	R. COMBES.....	Sc. Natur. (P. C. N.).
G. BRUHAT.....	Physique.	GARNIER.....	Mécan. Rationnelle.
F. PICARD.....	Zool. (Ev. êtres org.)	PERES.....	Mécan. des fluides.
L. JOLEAUD.....	Paléontologie.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
M. FRECHET....	Calcul des probab.	TOUSSAINT.....	Techn. aéronautique.
	et phys. math.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. N.).
M ^{me} RAMART-LUCAS	Chimie organ.		

Secrétaire..... A. PACAUD
Secrétaire honoraire... D. TOMBECK





Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON PÈRE

A MA MÈRE

A Monsieur JEAN PERRIN
Membre de l'Institut.

Hommage respectueux.

SPECTRES DE VIBRATION ET STRUCTURE DE QUELQUES MOLÉCULES POLYATOMIQUES

Par RADU TITEICA

INTRODUCTION

Le principal intérêt de l'étude des spectres d'absorption infrarouges réside dans les résultats qu'on peut en tirer, concernant la structure et les propriétés de la molécule. Un tel spectre se compose d'une série de bandes dans le domaine qu'on peut appeler le proche infrarouge (jusque vers $25\ \mu$) et d'une autre série de bandes situées dans l'infrarouge lointain (100 à $200\ \mu$). Le premier système est dû aux vibrations intramoléculaires, tandis que le deuxième résulte de la rotation de la molécule. Cet aspect général est présenté tant par le spectre des gaz ou vapeurs, que par celui des liquides. Il est facile de se rendre compte, pourtant, que, tandis que dans le cas des gaz, fluides à faible densité moléculaire, les mouvements rotationnels ou de vibration peuvent avoir lieu sans perturbations sensibles, pour les liquides, les forces de cohésion intermoléculaires jouent un rôle considérable et dont, vu notre ignorance de leur nature et leur intensité, nous ne pouvons pas nous rendre compte.

Les résultats sont donc bien plus nets lorsqu'on étudie les spectres d'absorption des gaz. Il est donc naturel de penser qu'on a intérêt à étudier un corps à l'état de vapeur de préférence à l'état liquide.

Je me suis donc proposé de reprendre l'étude faite sur quelques substances organiques, en les vaporisant et en étudiant les spectres d'absorption de ces vapeurs.

Toute une série d'auteurs ⁽¹⁾ ont montré que, pour certains corps et pour certaines bandes de leurs spectres d'absorption, on peut déceler des déplacements notables des maxima d'absorption quand on passe de l'état liquide à l'état de vapeur, déplacements habituellement vers les petites longueurs d'onde. Il est certain que dans quelques cas (voir aussi Neunhöffer, *Phys. Zeit.*, 33, 439, 1932) ce déplacement doit être attribué à une dépolymérisation de la substance, due à l'évaporation. La plupart des corps présentant de tels déplacements, sont, en effet, associés à l'état liquide, ainsi que l'ont montré de nombreux travaux ⁽²⁾. Cette association doit déformer un peu la molécule, et c'est à la molécule nouvelle ainsi créée qu'est dû le spectre d'absorption dans le cas du liquide. Il est donc du plus haut intérêt d'étudier ces substances dans des conditions où l'association ne peut intervenir, à l'état de solvants pour quelques-unes (eau, ammoniacale, etc.) ou de vapeurs pour d'autres.

Quelques cas simples de substances organiques, gazeuses pour la plupart, ont été déjà étudiés en détail, ces dernières années. Le but de ces beaux travaux a été surtout de mettre en évidence la structure fine des bandes d'absorption et de vérifier ainsi les conclusions tirées de la mécanique quantique. Les auteurs se sont servis pour cela, d'appareils à grande dispersion, à réseau ou prisme-réseau, nécessaires pour pouvoir obtenir la structure très serrée des bandes dues à ces molécules polyatomiques à grands moments d'inertie. Ayant à ma disposition un simple spectrographe à prisme en sel gemme, je ne pouvais songer à résoudre la structure fine

⁽¹⁾ DREISCH. *Z. f. Phys.*, 30, 200, 1924 ; PURVIS. *Proc. Cambr. Phil. Soc.*, 21, 556, 1923 ; STANSFELD. *Z. f. Phys.*, 74, 466, 1932.

⁽²⁾ RAMSAY et SHIELDS, TRAUBE, LONGINESCU, etc.

des bandes des corps étudiés. Dans ce qui suit, il sera donc simplement question du spectre de vibration des molécules polyatomiques.

Ce travail a été fait au Laboratoire de Chimie Physique de la Sorbonne sous la direction de M. Jean Perrin, membre de l'Institut, auquel je tiens à exprimer ici toute ma gratitude pour l'accueil que j'ai trouvé au laboratoire. Je remercie également M. Francis Perrin pour l'intérêt qu'il a apporté à mon travail et pour les nombreux conseils qu'il m'a donnés.

PREMIÈRE PARTIE

I. — Aperçu de la théorie des spectres de vibration.

Drude (*) avait déjà été conduit à admettre que les bandes infrarouges de la plupart des substances étaient dues aux vibrations des atomes dans la molécule. Bjerrum put démontrer que, tout au moins pour les molécules biatomiques, les bandes sont en réalité des doublets, dont les maxima sont séparés de :

$$\Delta\nu = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{KT}{I}} \quad (1)$$

ν étant la fréquence, T la température absolue, I le moment d'inertie et K une constante

D'après les idées de Bohr, une fréquence, émise ou absorbée, est proportionnelle à la différence de deux énergies, et on peut écrire :

$$\nu_1 = \frac{E_2 - E_1}{h} \quad (2)$$

h étant la constante de Planck. L'énergie E peut, en général, se décomposer en trois termes $E = E_e + E_v + E_r$, E_e étant l'énergie électronique, E_v l'énergie de vibration des atomes et E_r l'énergie de rotation de la molécule. Pour un spectre infrarouge E_e ne varie pas et nous avons simplement :

$$\nu_v = \frac{\Delta E_v}{h} + \frac{\Delta E_r}{h} \quad (3)$$

(*) DRUDE. *Ann. d. Physik.*, 4, 14, 677, 1904.

Comme ν_v doit être positif, cette somme du deuxième membre doit être positive. Ceci peut ne pas être vrai pour ΔE_r . En effet, ΔE_r étant petit par rapport à ΔE_v , on conçoit très bien que de la superposition des deux différences d'énergie il résulte deux bandes, l'une de fréquence donnée par la somme et l'autre par la différence des deux rapports $\frac{\Delta E_v}{h}$ et $\frac{\Delta E_r}{h}$. Dans le spectre des molécules polyatomiques on trouve en plus une troisième bande, pour laquelle ΔE_r est nul. Une bande d'absorption infrarouge se compose donc, en première approximation de trois « branches » appelées branche positive, branche négative et branche nulle (ΔE_r étant petit par rapport à ΔE_v , ces trois branches sont voisines dans le spectre). Cette dernière, se compose théoriquement d'une seule raie, en réalité, à cause de l'interaction de la rotation et de la vibration, elle en a souvent plusieurs.

D'après la théorie de Bohr, les ΔE dépendent des variations des « nombres quantiques » qui sont attachés à chaque espèce d'énergie, et alors :

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_v &= E_{v_2} - E_{v_1} = f'(n_2) - f'(n_1) \\ \Delta E_2 &= E_{r_2} - E_{r_1} = f''(m_2) - f''(m_1) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Négligeons d'abord les variations de E_r . Pour simplifier, supposons la molécule formée de deux masses, atomes ou groupes d'atomes. Soit $r = r_0$, la distance d'équilibre entre les deux noyaux A et B. On peut supposer que, au voisinage de r_0 , la force $F = -\frac{dV}{dr}$ (V étant l'énergie potentielle du système) varie presque linéairement en fonction de r . L'allure de cette variation donne d'ailleurs une mesure de l'anharmonicité du mouvement de l'oscillateur. Prenons les états de vibration les plus bas (au voisinage de r_0), les seuls qui nous intéressent, les bandes infrarouges étant dues aux transitions entre l'état vibratoire le plus bas et les états immédiatement supérieurs (n variant de peu d'unités). On

peut montrer que les valeurs de l'énergie pour ces états sont voisines de celles de l'oscillateur harmonique. Sans entrer dans des détails, on peut dire que la fréquence de la radiation absorbée ou émise est presque égale à la fréquence de vibration mécanique des noyaux, les bandes harmoniques supérieures correspondant à des transitions de plusieurs unités du nombre n .

Ces propriétés peuvent se généraliser pour les molécules polyatomiques. Avant d'y arriver, il est nécessaire de ne pas abandonner encore les molécules binucléaires sans donner un aperçu de la théorie qui précise les maxima des bandes d'absorption harmoniques supérieures pour un oscillateur anharmonique. Les harmoniques de fréquences égales à des multiples entiers de la fréquence fondamentale ne peuvent avoir lieu en réalité, car les deux mouvements, de vibration et de rotation, ne sont pas simplement superposables. Il y a action réciproque entre les deux mouvements. Ceci est dû à deux causes : les vibrations font, d'une part, varier le moment d'inertie de la molécule, et d'autre part, grâce à la rotation, la distance d'équilibre des noyaux varie.

Soit V_0 le potentiel pour le cas de l'oscillateur harmonique. Soit r_0 la distance d'équilibre dans ce cas. On peut développer V en fonction de la distance r , en introduisant la variable $\rho = \frac{r - r_0}{r_0}$:

$$V(\rho) = A + b_2 \rho^2 + b_3 \rho^3 + \dots \quad (5)$$

En réalité, cette relation ne peut suffire à expliquer les faits. Kratzer ⁽⁴⁾ a donné pour V une formule, applicable aussi au cas d'un vibreur anharmonique :

$$V(\rho) = A + b_2 \left(1 - \frac{2}{1 + \rho} + \frac{1}{(1 + \rho)^2} \right) \quad (6)$$

⁽⁴⁾ KRATZER, *Z. f. Phys.*, 3, 289, 1920.

Pour $\rho = 0$, on a $V = A$, pour $\rho = \infty$, $V = A + b_2$; b_2 est donc l'énergie de dissociation de la molécule.

A l'aide de la mécanique ondulatoire, Fues ⁽⁵⁾ a déduit une relation un peu plus générale.

$$V(\rho) = A + b_2 \left[1 - \frac{2}{1 + \rho} + \frac{1}{(1 + \rho)^2} + b_3 \rho^3 + b_4 \rho^4 + \dots \right] \quad (7)$$

Une autre forme du même potentiel $V(\rho)$, est due à Morse ⁽⁶⁾ et peut s'écrire :

$$V(\rho) = A + D (1 + e^{-2\alpha\rho} - 2e^{-\alpha\rho}) \quad (8)$$

En introduisant cette valeur de V dans l'équation de Schrödinger, on trouve, comme valeurs propres, les énergies.

$$E_v = \left(n + \frac{1}{2} \right) h c \nu - \frac{h^2 c^2 \nu^2}{4D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (9)$$

où :

$$c\nu = \frac{\alpha}{2\pi} \sqrt{\frac{2D}{I_0}} \quad (10)$$

On est conduit ainsi à la formule habituelle.

$$E_v = n h c \nu_0 (1 - nx) \quad (11)$$

x étant un facteur d'anharmonicité. (On voit facilement que, dans la formule de Morse, D est l'énergie de dissociation de la molécule).

En passant au cas des molécules polyatomiques, la question se complique. Tout d'abord, le nombre des fréquences fondamentales de vibration augmente. Si la molécule contient s atomes, elle aura $3s$ degrés de liberté. Parmi ceux-ci, trois correspondent à un mouvement de translation et trois à

⁽⁵⁾ FUES. *Ann. d. Physik.*, **80**, 367, 1926 ; **81**, 281, 1926.

⁽⁶⁾ MORSE. *Phys. Rev.*, **34**, 57, 1929.

un mouvement de rotation d'ensemble. Il reste donc 3s-6 degrés de liberté intérieurs. On peut montrer que, dans ce cas aussi, en première approximation, les fréquences mécaniques seront les mêmes que les fréquences fondamentales optiques. Dans le cas de molécules réelles, les nombres quantiques de vibration pourront varier de plusieurs unités, donnant ainsi naissance à des harmoniques supérieures. Ces harmoniques ne paraîtront pas toutes et n'auront pas toutes les mêmes caractères. Ce n'est pas le moment d'entrer dans des détails qui diffèrent de molécule à molécule. Quelques cas simples ont été étudiés par Dennison (⁷).

On peut dire, pourtant, que, même dans le cas des molécules les plus compliquées, on peut assigner à certains groupements d'atomes, des bandes bien définies. Il est certain, toutefois, que la vibration n'intéresse pas seulement les atomes de ces groupements, mais tous les atomes de la molécule. Dans une telle molécule, formée par plusieurs groupements, les bandes seront dues surtout aux vibrations à l'intérieur des groupements. Le système entier peut être considéré comme formé de K séries d'oscillateurs, chacun ayant ses vibrations. Ces séries d'oscillateurs sont plus ou moins couplées entre elles et les fréquences de l'une sont modifiées par la présence des autres.

On voit, d'après ce qui vient d'être dit que, en général, l'étude du spectre des molécules polyatomiques ne saurait suffire pour déterminer leur constitution. Pour cela, un premier point à atteindre est le calcul et l'attribution des bandes observées aux fréquences fondamentales de la molécule. La spectroscopie infrarouge (thermique ou photographique) est complétée heureusement par deux nouvelles méthodes de recherche : l'effet Raman et la méthode de diffraction des électrons ou rayons X. En plus d'une simpli-

(⁷) DENNISON, *Rev. Mod. Phys.*, 3, 280, 1931.

cité de montage, l'effet Raman possède le grand avantage de ne comprendre, dans la plupart des cas, que les fréquences fondamentales de la molécule étudiée, rarement et avec une faible intensité, les premières harmoniques. Le spectre Raman n'est pourtant pas seulement un spectre infrarouge simplifié, car souvent il contient des fréquences qui n'apparaissent pas dans celui-ci, qui sont « inactives » dans l'infrarouge.

La diffraction des électrons ou rayons X, donne directement les distances entre les atomes, constantes du plus haut intérêt pour la spectroscopie des molécules polyatomiques.

* Nous avons vu que, quoique intéressant la molécule en entier, on peut attribuer aux divers groupements qui la composent, des bandes, des fréquences assez bien définies. Ces attributions faites, une fois pour toutes, nous avons là un moyen simple de contrôler la constitution de la molécule, telle que nous l'offrent les formules de la chimie.

Une molécule composée de s atomes est, on l'a vu, capable de vibrer avec $3s-6$ fréquences fondamentales, distinctes dans le cas général. Si la molécule possède des éléments de symétrie, ce nombre total peut diminuer. Ce même nombre total de fréquences peut aussi ne pas être observé, tant dans le spectre infrarouge que dans l'effet Raman. La théorie explique facilement ce fait par l'introduction de règles de sélection, différentes pour les deux phénomènes cités.

Voyons d'abord, d'une manière très sommaire, comment on peut déterminer le nombre de fréquences distinctes, actives ou inactives, lorsque la molécule possède une certaine symétrie ⁽⁸⁾. La symétrie d'une molécule est donnée par le groupe des opérations qui laissent la figure invariable. On peut démontrer que, en appliquant une telle opération à la molécule, les coordonnées normales des vibrations de même

⁽⁸⁾ BRESTER. *Z. f. Phys.*, 24, 324, 1924; WIGNER, *Gött. Nachr.*, 133, 1930.

fréquence subissent une transformation linéaire, et que l'ensemble de ces transformations linéaires forme un groupe isomorphe au groupe de symétrie de la molécule. Lorsque le groupe de symétrie de la molécule est donné, il suffit donc de chercher toutes ses représentations irréductibles par des transformations linéaires, pour avoir tous les types de vibrations normales possibles; si une certaine représentation contient des transformations qui portent sur plusieurs coordonnées normales à la fois, celles-ci ont la même fréquence, sont donc dégénérées. De même, on peut reconnaître si une vibration normale est active ou non dans l'infrarouge en cherchant si la représentation linéaire correspondante est contenue ou non dans la représentation du groupe de symétrie par les vecteurs polaires de l'espace à trois dimensions.

On obtiendra, de cette façon, le nombre de vibrations fondamentales distinctes qui donneront le spectre de la molécule. Nous l'avons déjà dit, on peut diviser ces vibrations en deux catégories : *a*) les vibrations d'ensemble de la molécule, pour lesquelles on peut considérer comme ponctuels les différents radicaux qui la composent et *b*) les vibrations de ces radicaux, qui n'influenceront que peu celles de la première catégorie et seront, aussi, peu influencées par elles. (Les valeurs de la vibration du groupement $C=O$ par exemple, dans différentes molécules, aldéhydes, cétones, acides, éthers-sels, quoique variant de molécule à molécule, oscillent toutes autour d'une valeur moyenne 1720 cm.^{-1} , caractérisant ce groupement). Nous verrons plus loin, après avoir indiqué une méthode approximative de calcul des fréquences de vibration des molécules polyatomiques, comment on peut se servir de cette indépendance relative des vibrations des deux classes *a* et *b*.

Il faut, d'abord, introduire une autre classification, bien plus importante : celle des vibrations s'effectuant suivant les directions joignant les deux noyaux γ participant ou perpendiculairement à ces directions. On peut appeler les premières,

vibrations de valence et les secondes, vibrations de déformation ⁽⁹⁾. Le calcul montre que, pour une molécule contenant s atomes, il y aura $s - 1$ fréquences de valence et $2s - 5$ fréquences de déformation. Toutes ces fréquences sont des fonctions de la forme.

$$\nu = F(m_i, r_i, k_i, b_i, b'_i);$$

les m_i étant les masses et les r_i les distances des atomes dans la molécule et k_i , b_i et b'_i des constantes élastiques. En première approximation, toutefois, les fréquences de valence dépendent des k_i seulement, celles de déformation des b_i (b'_i).

Une première indication de l'ordre de grandeur de la fréquence de vibration peut être obtenue à partir de l'équation de vibration harmonique qui donne :

$$\nu = A \sqrt{\frac{n}{\mu}} \quad (12)$$

A étant une constante, μ la masse réduite et n le nombre des liaisons. Le tableau I donne quelques fréquences calculées

TABLEAU I

C — C	CH ₃ — CH ₃	$\frac{1}{\mu} = 0,1333$	$\nu_{\text{calc.}} = 1\ 049$	$\nu_{\text{obs.}} = 990$
C = C	CH ₂ = CH ₂	0,1429	520	1 630
C $\equiv$ C	CH $\equiv$ CH	0,1538	1 916	2 159
C — N	CH ₃ — NH ₂	0,1290	1 032	1 035
C $\equiv$ N		0,1547	1 921	2 172
C — O	CH ₃ — OH	0,1255	1 018	1 034
C = O	HCHO	0,1341	1 475	1 720
C $\equiv$ O	CO	0,146	1 866	2 155
C — Cl	CH ₃ Cl	0,0948	883	710
C — H	CH ₄	1,066	2 967	2 910
Cl — Cl	Cl ₂	0,0564	685	556
C — S	CH ₃ — SH	0,0968	891	704
H — S	mercaptans	1,0311	2 916	2 574
H — O	CH ₃ — OH	1,0624	2 959	3 388
N — H	amines	1,0714	2 975	3 322

⁽⁹⁾ MECKE. *Z. f. Electrochimie*, 589, 1930.

selon cette relation, avec $A = 2875$ ⁽¹⁰⁾. Ce calcul suppose quelques hypothèses simples : *a*) les masses qui vibrent sont les atomes, situés les uns par rapport aux autres, comme nous l'indiquent les formules chimiques, ou les mesures à l'aide de rayons X, pour les cristaux, de rayons X ou électroniques pour les liquides ou gaz ; *b*) les amplitudes de vibration sont petites par rapport aux distances d'équilibre ; *c*) les constantes élastiques pour un type de liaison donné, sont pratiquement indépendantes du reste de la molécule.

Le calcul, dans quelques cas simples, a été d'abord fait par Yates ⁽¹¹⁾ qui étudie le cas d'une molécule triatomique, linéaire, à chaîne brisée ou à cycle fermé.

Comme il a déjà été dit plus haut, une simplification peut être faite dans le calcul, en considérant certains radicaux comme ponctuels dans le calcul des fréquences de vibration d'ensemble de la molécule. De cette façon, on arrive parfois au cas de molécules binucléaires et on peut leur appliquer la formule donnant la fréquence des vibrations de valence. C'est ce qu'on a fait en calculant le tableau cité ⁽¹²⁾. (A l'encontre des véritables molécules biatomiques, celles-ci possèdent aussi des vibrations de déformation). Ce tableau met en évidence plusieurs faits : d'abord, l'ordre de grandeur de la fréquence, est bien retrouvé par une formule du type simple donné plus haut, avec une même constante A pour toutes les vibrations considérées. En regardant de plus près, cependant, on voit, dans certains cas, que les nombres calculés s'éloignent notablement des valeurs mesurées expérimentalement. Nous reviendrons plus loin sur ce point important. Une autre conclusion à tirer de l'examen du

⁽¹⁰⁾ Pour les fréquences de déformation, A aura la valeur 1075 environ.

⁽¹¹⁾ R. YATES, *Phys. Res.*, **36**, 555, 1930 ; **37**, 616, 1931.

⁽¹²⁾ Pour ce calcul, voir aussi ANDREWS. *Phys. Rev.*, **36**, 544, 1930.

tableau est relative aux valeurs des fréquences pour des couples d'atomes, lorsque la liaison n'est plus simple, mais double ou triple. Les valeurs pour $C=C$ et $C\equiv C$ par exemple, ont été calculées à partir de la même formule, en supposant tout simplement que la constante élastique est double ou triple en valeur par rapport à celle de liaison simple. Ceci conduit à des fréquences dans le rapport $1 : \sqrt{2} : \sqrt{3}$. La concordance assez bonne entre les valeurs calculées et les valeurs observées montre que la force de rappel est bien double ou triple dans le cas des liaisons doubles ou triples. Aux mêmes conclusions conduisent les groupements $C-N$, $C\equiv N$ et $C-O$; $C=O$. Dans le cas de l'oxyde de carbone, les résultats observés ne peuvent s'interpréter qu'en admettant une liaison triple entre C et O. (Pour les fréquences de déformation, les valeurs de la constante élastique sont environ neuf fois plus petites que pour les vibrations de valence correspondantes).

Pour expliquer les discordances qu'on observe pour plusieurs couples d'atomes entre les valeurs calculées et les valeurs observées de la fréquence, il faut admettre que la constante A varie d'une molécule à une autre. Mecke⁽¹³⁾ introduit une nouvelle constante de liaison K, qui représente le travail nécessaire pour doubler la distance entre les deux atomes, en supposant vérifiée la loi d'élasticité de Hooke. Dans ce cas, la relation donnant la fréquence sera :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{2K}{\mu r^2}} \quad (13)$$

ou bien, si on exprime K en volts et ν en cm.^{-1} :

$$2\pi\nu = 3\,300 \sqrt{\frac{2K}{\mu r^2}} \quad (14)$$

⁽¹³⁾ MECKE. *Leipzig Vorträge*, p. 38, 1931.

r étant donné en angströms. Pour un couple d'atomes donné et une liaison simple on peut calculer la valeur de K suivant la formule empirique suivante, donnée aussi par Mecke.

$$K = 2,4 (Z' + 2) \text{ volts} \quad (15)$$

Z' étant le nombre d'électrons extérieurs des atomes.

Dans son mémoire, Mecke donne une série de tableaux d'où il ressort que, pour les molécules binucléaires, composées de C, O ou N, à liaison simple, K est voisin de 28 volts, pour celles à liaison double, il est voisin de 57,5 volts, et pour celles à liaison triple, il est voisin de 77 volts. En plus, K est bien constant pour des corps analogues chimiquement.

Les mêmes conclusions sont applicables lorsque les atomes sont remplacés par des radicaux, qu'on peut considérer comme ponctuels. De même, on peut aussi grouper plusieurs radicaux identiques reliés au même atome central. Si α est alors l'angle que fait la direction reliant un de ces radicaux à l'atome central, avec l'axe de symétrie de la molécule, on pourra considérer qu'une molécule du type $R_m - X - R'_m$ vibrera comme une molécule linéaire $R - X - R'$, mais dans le calcul il faudra remplacer K_R par $K_R m \cos^2 \alpha$ et R par $R m \cos^2 \alpha$ et de même pour R' . Les deux fréquences de valence seront alors données par :

$$\left(\frac{2\pi\nu}{3300} \right)^2 = \left[\left(\frac{K}{\mu r^2} \right)_R + \left(\frac{K}{\mu r'^2} \right)_{R'} \right] \pm \sqrt{\left[\left(\frac{K}{\mu r^2} \right) - \left(\frac{K}{\mu r'^2} \right)_{R'} \right]^2 + \frac{4K_R K_{R'} \cos^2 \alpha_R \cos^2 \alpha_{R'} m m'}{r_R^2 r_{R'}^2 X^2}}$$

où :

$$\frac{1}{\mu_R} = \frac{1}{R} + \frac{m \cos^2 \alpha_R}{X} ; \quad \frac{1}{\mu_{R'}} = \frac{1}{R'} + \frac{m' \cos^2 \alpha_{R'}}{X} \quad (17)$$

et où K_R et $K_{R'}$ seront les constantes pour les liaisons $X-R$ et $X-R'$ et r_R et $r_{R'}$ les distances d'équilibre $X-R$ et $X-R'$.

Pour montrer ce qu'on peut tirer de cette relation, calculons les vibrations de CH_3Cl . Les constantes de force nécessaires, données par Mecke, sont : $\text{C} - \text{H}$ 18,4 volts ; $\text{C} - \text{Cl}$ 31 volts. Les mesures de diffraction électronique ont donné : $\text{C} - \text{Cl} = 1,85 \text{ \AA}$; $\text{C} - \text{H} = 1,08 \text{ \AA}$; $\text{H} - \text{H} = 1,43 \text{ \AA}$ pour les distances entre les atomes dans la molécule. On en déduit $\frac{1}{\mu_z} = 0,115$ (Z étant l'atome de chlore) ; $\frac{1}{\mu_y} = 1,1112$ et $\cos^2 \alpha_y = 0,445$. Le calcul donne alors comme vibrations de valence 720 et 3 115, tandis que l'effet Raman donne 761 et $3\,018 + 3\,072$. Nous verrons plus loin, en étudiant l'aldéhyde formique, que parfois la concordance est encore meilleure.

Les fréquences de déformation se calculent d'une manière analogue, les formules contenant les constantes de force b , au lieu des K , et $\sin^2 \alpha$, au lieu de $\cos^2 \alpha$. Dans le mémoire de Mecke, on trouve toute une série de fréquences calculées ainsi. Nous en trouverons, d'ailleurs, des exemples plus loin.

On peut donc, dans une certaine mesure, en ramenant la molécule polyatomique à un modèle simple, calculer les différentes fréquences fondamentales. Pour le faire, il faut d'abord adopter un modèle géométrique et ensuite un modèle mécanique. La méthode approximative, exposée plus haut d'après Mecke, considère les forces agissant entre les atomes, comme formant un système de forces de valence, c'est-à-dire dirigées suivant les valences chimiques de la molécule. On pourrait, tout aussi bien, supposer que les forces forment un système de forces centrales, c'est-à-dire agissent entre tous les points matériels de la molécule, sans distinction de valence. Dans les deux cas, on peut, pour des systèmes ponctuels simples, calculer les fréquences ainsi produites, et ce n'est que la comparaison avec l'expérience qui pourra décider. Le calcul se fait plus simplement si on considère les vibrations des points matériels comme obéissant à la loi des petites vibrations. Dans ce cas, on l'a vu, la formule à

laquelle on est conduit est celle qui est donnée par (12). Pour que cette relation exprime convenablement les faits, il faut supposer A , non plus constant, mais ayant une valeur déterminée pour chaque liaison intramoléculaire. On peut aussi, exprimer A en fonction de la constante de force f qui entre dans l'équation de vibration et, alors, la formule peut seroit plutôt, ν étant connu, à déterminer f dans chaque cas particulier (f est exprimé en dynes/cm.). On trouve dans Kohlrausch (*Smekal Raman effekt*, p. 154) toute une série de valeurs de f ainsi calculées.

Les mêmes principes de calcul peuvent être appliqués aux cas des molécules un peu plus compliquées et on trouve dans le même ouvrage, l'étude des cas de molécules triatomiques, linéaires ou non, et de molécules tétra-atomiques planes ou dans l'espace. Il est inutile de reproduire ici les détails des calculs qui ont été faits dans le premier cas (molécules triatomiques) tant pour le système de forces de valence que pour le système de forces centrales, dans le deuxième cas (molécules tétra-atomiques), pour ce dernier système seulement. Lorsque l'occasion se présentera nous ferons appel aux résultats obtenus, en indiquant alors les formules à employer.

Règles de sélection. — Nous allons rappeler, en quelques mots, les règles de sélection qui interviennent, tant pour l'effet Raman que pour l'infrarouge. Ces règles de sélection sont dues aux différents éléments de symétrie que possèdent les molécules et sont de deux sortes : d'abord, des règles de sélection qui indiquent si une fréquence fondamentale est présente ou non dans le spectre (fréquences actives ou inactives), et d'autre part, des règles de sélection qui contrôlent l'apparition des harmoniques supérieures ou des bandes d'intercombinaison.

Dans le cas de l'effet Raman, on se rend compte si une fréquence est active ou non, par l'examen du tenseur représentant la polarisabilité de la molécule, induite par le champ

électrique de l'onde incidente, polarisabilité calculée pour une position fixe des noyaux. Une raie est absente, lorsque tous les éléments de matrice représentant les composantes du tenseur pour la transition de vibration en question, sont nuls.

Dans le spectre infrarouge, ce sont les éléments de matrice représentant le moment électrique du système, qui indiquent si une fréquence est active ou non. Il est évident, dès le début, que des molécules diatomiques symétriques ne peuvent pas avoir de spectre infrarouge de vibration. De même, sont absentes les fréquences de vibration qui gardent le modèle moléculaire semblable à lui-même, pour des molécules polyatomiques lorsque le centre de masse et le centre de charges électriques coïncident. (Les intensités des bandes d'absorption correspondant aux fréquences fondamentales, dépendent des amplitudes de la variation du moment électrique, pour les vibrations en question). Les caractères de symétrie, que possède une molécule, ont donc une double action : d'abord, de réduire le nombre de fréquences fondamentales, ensuite, de rendre inactives certaines d'entre elles ⁽¹⁴⁾. Un tableau d'ensemble, donnant les différents types de fréquences de vibration, ainsi que leur classement en fréquences actives ou inactives, selon la symétrie du modèle moléculaire, se trouve dans le mémoire de Placzek ⁽¹⁵⁾. Le calcul, à l'aide de la théorie des groupes, d'après la méthode de Wigner, fournira ensuite les précisions nécessaires pour chaque cas particulier. Comme exemple nous renvoyons à l'étude faite à propos de l'aldéhyde formique.

Le calcul, en ce qui concerne la présence ou l'absence de certaines harmoniques supérieures, est plus compliqué et ne peut se faire que pour chaque cas particulier. On trouvera quelques exemples dans l'article de Dennison ⁽¹⁾, qui étudie les molécules de types XY_2 ; X_2Y_2 ; YX_3 ; ZYX_3 .

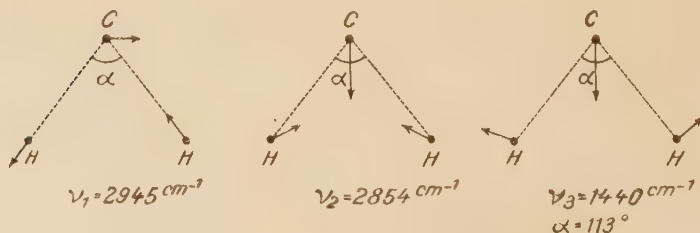
⁽¹⁴⁾ Voir WIGNER. *Gött. Nachr.*, 133, 1930.

⁽¹⁵⁾ PLACZEK. *Leipziger Vorträge*, 1931, pp. 86-97.

II. — Quelques radicaux usuels.

Avant de terminer cette introduction, il est bon de rappeler les résultats obtenus pour quelques radicaux très souvent rencontrés. Comme il a déjà été dit, dans la plupart des cas, nous pouvons considérer ces radicaux comme des points, dans l'ensemble de la molécule, et déterminer ainsi les fréquences fondamentales de cette dernière. Il faudra ajouter ensuite à ces fréquences, ainsi déterminées, les fréquences internes des radicaux, pour avoir les 3s-6 fréquences fondamentales de la molécule (3s-5 si la molécule est linéaire). Voyons donc, une fois pour toutes, quelles sont les fondamentales internes des radicaux usuels : $=CH^2$, $-OH$, $-CH^3$, $=C=O$, etc.

CH^2 . — Comme pour tous les autres radicaux, les fondamentales de ce groupement varient en fonction du reste de la molécule, tout en restant comprises entre certaines limites assez restreintes. On peut donc leur attribuer une valeur, surtout pour ce que Kohlrausch appelle le CH^2 normal (CH^2 compris entre deux autres radicaux CH^2). Les calculs faits suivant l'hypothèse des forces de valence, conduisent pour les trois fréquences de CH^2 aux valeurs



ν_2 étant la plus intense dans l'effet Raman. Cette dernière est celle qu'on appelle souvent la fréquence du $C-H$. Il faut

remarquer ici, que cette bande du CH, qui se trouve vers $3,5 \mu$ dans l'infrarouge, n'est pas simple. En effet, Brackett ⁽¹⁶⁾ a pu dédoubler son harmonique située à $1,20 \mu$.

On se rend compte que cette bande n'est pas la seule, caractérisant ledit groupement, mais qu'il faut lui ajouter la fréquence de déformation située vers 1440 cm.^{-1} , c'est-à-dire vers $6,9-7,0 \mu$, dans l'infrarouge.

L'angle au sommet du triangle isocèle CH², déduit du calcul, a bien la valeur qu'on peut attendre pour l'angle entre deux valences du carbone, de symétrie tétraédrale.

.OH. — Cette fréquence OH, très forte dans les spectres d'absorption infrarouges de l'eau et des alcools, se présente bien plus faiblement dans le spectre Raman. Elle se situe à $3,00 \mu$, donc aux environs de 3300 cm.^{-1} . Dans le spectre Raman de l'eau, on trouve deux fréquences, qu'on peut situer approximativement à 3420 cm.^{-1} et 3240 cm.^{-1} (Les mesures sont faites sur des bandes assez floues) La fréquence de déformation manque, mais doit se trouver entre 1300 et 1400 cm.^{-1} . Le calcul simple donne :

$$\nu = \frac{1,075}{\sqrt{\mu}}, \quad \mu = 0,56, \quad \nu = 1403 \text{ cm.}^{-1}.$$

En fait, dans une série d'alcools, on trouve une raie Raman, faible, comprise entre 1320 cm.^{-1} et 1370 cm.^{-1} , ce qui montre que OH peut aussi avoir une fréquence de déformation. Nous avons vu, d'ailleurs, que les molécules pseudodiatomiques se distinguent des molécules diatomiques vraies, par la présence de fréquences de déformation (Il ne faut pas oublier que OH ne peut pas exister seul, et qu'en fait ses fréquences sont dues à des « diatomiques » du type RO — H).

Dans l'infrarouge, on trouve pour les alcools, une bande située vers $7,5 \mu$, donc aux environs de 1330 cm.^{-1} , qui doit être la même fréquence du groupement OH.

(16) BRACKETT. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **14**, 857, 1928.

CH_3 . — Le cas du groupement méthyle est plus compliqué. Il semble bien qu'on doive lui attribuer une structure dans l'espace. Le calcul n'a pas encore été fait dans l'hypothèse du système de forces de valence, et on doit prendre pour base le système des forces centrales, quoique conduisant à des résultats en moins bon accord avec l'expérience. Ce dernier cas a été étudié par Dennison ⁽¹⁷⁾ et conduit à quatre fréquences fondamentales distinctes : ν_1 et ν_2 étant simples et ν_3 et ν_4 doubles, les deux premières correspondant à une variation du moment électrique le long de l'axe de symétrie de la molécule, tandis que ν_3 et ν_4 correspondent à une variation perpendiculaire à cet axe de symétrie. Le même calcul montre que ν_2 et ν_4 doivent être du même ordre de grandeur, de même ν_1 et ν_3 , les deux premières se trouvant vers $1\,200\text{--}1\,400\text{ cm.}^{-1}$, les deux autres vers $2\,800\text{--}3\,000\text{ cm.}^{-1}$.

En étudiant les spectres Raman de nombreux composés contenant le groupement CH_3 , on constate la présence d'une raie vers $1\,450\text{ cm.}^{-1}$, et de deux ou trois raies situées, en moyenne, à $2\,850$, $2\,930$ et $2\,980\text{ cm.}^{-1}$, ce qui paraît être en désaccord avec les résultats obtenus à partir de l'hypothèse du système de forces centrales. Ces trois fréquences, dans les environs de $2\,900\text{ cm.}^{-1}$, ont été retrouvées dans le spectre d'absorption infrarouge des halogénures de méthyle par Bennett et Meyer ⁽¹⁸⁾. Ces auteurs trouvent pourtant, pour CH_3Cl , CH_3Br et CH_3I , deux bandes d'absorption dans la région de $1\,400\text{ cm.}^{-1}$, ce qui est en accord avec le calcul fait par la méthode de Dennison : elles se situent à $1\,355$ et $1\,460\text{ cm.}^{-1}$ pour le chloroforme, à $1\,306$ ($1\,296$ dans l'effet Raman) et $1\,451\text{ cm.}^{-1}$ pour le bromoforme et à $1\,252$ ($1\,239$ dans l'effet Raman) et $1\,446$ ($1\,416$ Raman) cm.^{-1} pour l'iodoforme. Comme Kohlrausch le montre pourtant ⁽¹⁹⁾, la présence de deux fréquences basses et deux fréquences hautes

⁽¹⁷⁾ DENNISON. *Phil. Mag.*, **4**, 195, 1926.

⁽¹⁸⁾ BENNETT et MEYER. *Phys. Rev.*, **32**, 888, 1928.

⁽¹⁹⁾ KOHLRAUSCH. *Smekal-Ramaneffect*, p. 207.

conduirait pour la pyramide CH^3 à un angle au sommet beaucoup trop petit, ce qui est difficilement admissible. Ceci, et le fait que les deux fréquences basses ne se retrouvent généralement pas, conduisent, comme Kohlrausch le montre, à admettre pour CH^3 un modèle qui puisse expliquer l'existence d'une seule fréquence basse et de trois fréquences vers 2900 cm.^{-1} , à abandonner donc le modèle pyramidal. Le fait que la fréquence vers 1400 cm.^{-1} et deux des autres se retrouvent pour CH^2 , le conduit donc à admettre pour CH^3

la constitution suivante : $\text{H} - \overset{\text{I}}{\text{CH}^2}$, où les trois atomes d'hydrogène ne seraient plus identiques. Ceci peut, d'ailleurs, se soutenir, quand on se rappelle que, des quatre électrons de valence du carbone, deux sont des électrons s et deux sont des électrons p (Langseth ⁽²⁰⁾ a montré d'ailleurs que la structure fine de quelques-unes des raies Raman de CCl^4 ne saurait s'expliquer qu'en admettant que les valences du carbone ne sont identiques que deux par deux). Le méthyle posséderait ainsi les trois fréquences du CH^2 , auxquelles viendrait se joindre une quatrième qui serait une vibration de valence de H par rapport à C , qui aurait, évidemment, une valeur proche des deux autres fréquences hautes du CH^2 (Il est à remarquer, toutefois, que cette constitution du méthyle, en détruisant la symétrie du modèle, ferait apparaître deux fréquences nouvelles. Il faut donc admettre que, malgré cette différence des valences du carbone, la configuration spatiale, resterait pratiquement inchangée). Le méthyle serait ramené ainsi à une configuration pseudodiatomique $\text{H} - \text{CH}^2$, qui conduirait à attendre une fréquence de déformation, presque identique d'ailleurs à la fréquence basse du CH^2 . Elle pourrait en différer un peu, lorsque CH^3 est couplé à un atome lourd, ce qui expliquerait les deux fréquences basses dans le cas des halogé-

(²⁰) LANGSETH. *Z. f. Phys.*, **72**, 350, 1931.

nures de méthyle. Cette dernière fréquence doit, d'ailleurs, être double. Il semble pourtant, d'après la structure fine mesurée par Bennett et Meyer, que l'une des deux bandes d'absorption du voisinage de 1400 cm^{-1} , serait due à une variation du moment électrique, parallèle à l'axe de symétrie, ce qui interdirait son attribution à une fréquence de déformation. La question serait donc à reprendre, avant de pouvoir attribuer leurs valeurs, aux fréquences fondamentales du CH_3 (Mecke ⁽²¹⁾ admet, lui aussi, deux fréquences de déformation 1342 et 1444 cm^{-1}).

$C = O$. — Le groupement carbonyle présente, lui aussi, des caractères de molécule binucléaire, différant de ceux des molécules diatomiques vraies. Il possédera donc une fréquence de valence et une fréquence de déformation. La première se trouve vers 1730 cm^{-1} , et produit les bandes d'absorption bien connues des aldéhydes, cétones, acides, etc., vers $5,9 \mu$. Si on applique dans ce cas la formule simple :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (18)$$

on calcule pour f (en tenant compte que ν est exprimé en cm^{-1} , donc avec $f = 5,863 \cdot 10^{-2} \mu \nu^2$), la valeur $11,9 \cdot 10^5$ qui est du même ordre de grandeur que les valeurs déduites pour d'autres groupements biatomiques à double liaison.

La fréquence de déformation à laquelle participe $C = O$, dépend, évidemment du reste de la molécule, et varie entre d'assez larges limites. On peut la calculer, par exemple (en supposant la molécule de la forme $R - C = O$), pour deux cas : a) R infiniment lourd et b) R très léger, par exemple un atome d'hydrogène. Le calcul se fait suivant la relation, analogue à celle de Mecke pour les fréquences de valence,

$$(2\pi\nu)^2 = 2b \left[\frac{1}{\mu_y r_y^2} + \frac{1}{\mu_z r_z^2} + \frac{2}{r_y r_z} \frac{1}{X} \right] \quad (19)$$

⁽²¹⁾ MECKE. *Leipziger Vorträge*, 1931, p. 52.

b étant ici la constante de déformation (en général près de dix fois plus petite que la constante intervenant pour les fréquences de valence). r_y et r_z les distances de R et O par rapport à C, X la masse de l'atome central et μ_y et μ_z les masses réduites, calculables d'après :

$$\frac{1}{\mu_y} = \frac{1}{Y} + \frac{n \sin^2 \alpha_y}{X}; \quad \frac{1}{\mu_z} = \frac{1}{Z} + \frac{m \sin^2 \alpha_z}{X} \quad (20)$$

Y et Z étant respectivement les masses de R et O, α_y et α_z les angles que font les directions R — C et C — O avec l'axe de symétrie de la molécule (α_z est ici nul) et n et m le nombre de valences de ce type rattachées à l'atome central (ici $m = n = 1$).

Une valeur approchée de b peut être déduite à partir du CO_2 , où cette fréquence se trouve à 680 cm^{-1} . On en déduit (r étant ici égal à $1,13 \text{ \AA}$ ⁽²²⁾), $b = 3,65$. En employant cette même constante pour une molécule du type R — C = O (R étant très lourd) on trouve 312 cm^{-1} . En calculant pour H — C = O, on déduit 1360 cm^{-1} . Il faut remarquer que dans ce dernier cas, la valeur 3,65 est certainement trop forte, ayant été déduite à partir d'un composé à double liaison, tandis que la liaison C — H est simple. Il faudra donc calculer cette fréquence pour chaque molécule séparément et on ne pourra s'attendre à trouver que l'ordre de grandeur.

Avec ces éléments, nous allons essayer de débrouiller les spectres de quelques substances organiques, en précisant d'abord leurs fréquences fondamentales, à l'aide desquelles les harmoniques et bandes d'intercombinaison pourront être expliquées. Les mesures furent faites, dans l'infrarouge, sur les vapeurs, afin d'opérer, comme il a déjà été dit, sur des molécules non associées et pouvant vibrer librement. Nous ferons, d'ailleurs, un appel constant aux données des spectres Raman, et, par endroits, aux constantes moléculaires

(22) WIERL. *Ann. des Physik.*, 8, 521, 1931.

que peuvent fournir d'autres méthodes de recherche, la diffraction des électrons ou rayons X, notamment. Il faut ajouter encore, que l'un des moyens les plus efficaces pour obtenir les renseignements nécessaires à l'attribution des valeurs mesurées aux différentes fréquences fondamentales, est la détermination de la structure fine des bandes qu'elles produisent dans l'infrarouge. Cette structure des bandes renseigne immédiatement sur la direction de variation du moment électrique par rapport à l'axe de symétrie de la molécule. Malheureusement, vu les grands moments d'inertie de la plupart des substances organiques, cette structure fine des bandes est très serrée et ne peut être décelée qu'à l'aide des appareils les plus dispersifs. Jusqu'ici, elle n'a été mise en évidence que dans très peu de cas.

III. — Montage expérimental.

Le montage se compose essentiellement de quatre parties :

- a) Source de radiations ;
- b) Dispositif optique et cuve d'absorption ;
- c) Appareil dispersif ;
- d) Récepteur d'énergie.

Dans ce qui suit, je vais donner quelques détails sur ces différentes parties du montage.

a) *Source de radiations.* — Après de multiples essais, tentés en vue d'obtenir une source émettant mieux dans le domaine de l'ordre 12-16 μ , j'ai eu finalement recours au filament de Nernst. J'ai employé deux filaments différents, l'un, fourni par la maison Hilger, alimenté par 0,5 ampères sous 220 volts, en courant alternatif, et l'autre, livré par la Glasco Lampen Gesellschaft de Berlin, fonctionnant avec 1,5 ampères sous 95 volts en courant continu. Pour obtenir de bonnes mesures, il est absolument nécessaire de s'assurer de la constance de l'émission de la source. Le courant pas-

Thèse

TITERGA



sant dans le filament était donc constamment contrôlé à l'aide d'un ampèremètre et d'un voltmètre sensibles et pouvait se régler à l'aide de rhéotats. En plus, afin d'éviter des pertes dues au refroidissement du filament par des courants d'air accidentels, il convient de l'enfermer dans une cage tapissée d'amiante, et pourvue d'une seule ouverture, par où peut sortir le rayonnement. Cette ouverture peut être ouverte ou fermée au moyen d'un volet qu'on peut manœuvrer à distance.

b) *Dispositif optique.* — Le filament de Nernst se trouve placé au foyer d'un miroir concave de 80 mm. de rayon. Le rayonnement parallèle ainsi produit, traverse le tube d'absorption contenant la vapeur à étudier et est reçu sur une lentille de 150 mm. de foyer et 60 mm. de diamètre, qui le concentre sur la fente du spectromètre. Avant l'entrée et à la sortie du tube d'absorption, le faisceau lumineux est défini par deux écrans circulaires de diamètres réglables. Le diamètre du faisceau et la distance focale de la lentille sont choisis de façon à remplir de lumière le miroir collimateur du spectromètre.

Le tube d'absorption a été construit spécialement en vue de l'étude des vapeurs. Il peut être chauffé électriquement, de façon à amener la tension de vapeur de la substance étudiée, à la valeur désirée. Pour empêcher la condensation sur les fenêtres du tube, celui-ci a été pourvu de fenêtres doubles, celles de l'extérieur étant fixées à l'aide de rodages. Les fenêtres sont en sel gemme, collées avec de la graisse à vide et maintenues en place à l'aide de montures analogues à celles décrites par Robertson et Fox ⁽²³⁾. Le tube permet, en outre, de produire la vapeur, une fois le vide fait, ceci, afin de pouvoir mesurer l'absorption à des pressions aussi petites que possible.

c) *Appareil dispersif.* — J'ai employé le spectromètre

(²³) ROBERTSON et FOX. *Proc. Roy. Soc.*, 120, 128, 1928.

modèle D42 de Hilger, qui se trouvait en la possession du laboratoire. Il est pourvu d'un prisme en sel gemme. Dans le proche infrarouge, cet appareil a une dispersion assez faible et celle-ci ne devient appréciable qu'à partir de $8\ \mu$ environ. Dans la région $8-17\ \mu$, on peut facilement faire des mesures tous les $0,02\ \mu$, et mêmes tous les $0,01\ \mu$. Comme un centième de micron, vers $10\ \mu$, équivaut à $1\ \text{cm.}^{-1}$, on voit que, dans cette région, la précision qu'on peut obtenir avec cet appareil, devient intéressante. Le spectromètre se compose de deux fentes à ouverture symétrique, de $10\ \text{mm.}$ de hauteur, un miroir collimateur de $230\ \text{mm.}$ de distance focale et $50\ \text{mm.}$ de diamètre, ayant donc une luminosité $\frac{f}{4,5}$. Un prisme de 60° , de $45\ \text{mm.}$ de hauteur et $70\ \text{mm.}$ de côté reçoit le rayonnement et le disperse. Ce rayonnement est renvoyé par un miroir plan sur un deuxième miroir concave, identique au premier, qui le concentre sur la fente, qui cache la pile thermoélectrique. Les trois miroirs, en acier inoxydable, sont réglés de manière à former, avec le prisme, un système au minimum de déviation, selon une méthode analogue à celle de Wadsworth. Le spectromètre est gradué directement en longueurs d'onde à l'aide de la formule de dispersion de Paschen. Le prisme et le miroir plan sont montés sur un plateau qui peut tourner par l'intermédiaire d'une vis commandée par le tambour des longueurs d'onde. Le spectre produit défile ainsi devant la fente de la pile thermoélectrique, et, à chaque instant, un indice donne, sur le tambour, la longueur d'onde de la radiation tombant sur cette fente. Le tambour peut être actionné à distance.

La maison Hilger livre le spectromètre tout réglé. Elle donne d'ailleurs des instructions permettant de refaire ce réglage, au besoin. Je me suis contenté de le vérifier, en choisissant comme repères la raie D du sodium, la bande d'absorption de HCl à $3,46\ \mu$ et la bande d'émission d'un Bunsen à $4,40\ \mu$.

Les causes d'erreur provenant d'une variation de l'angle du prisme et d'une imprécision du réglage au minimum de déviation ont été évaluées par la maison Hilger et sont données dans ses tables. Robertson et Fox⁽²³⁾ ont montré que la variation de la température entraîne une variation non négligeable de l'indice de réfraction du sel gemme. Je me suis donc arrangé à travailler à une température bien déterminée, vérifiée constamment à l'aide d'un thermomètre enregistreur.

Le spectromètre est enfermé dans une cage métallique polie, qui assure une insensibilité presque complète aux radiations extérieures.

Toutes les opérations nécessaires au cours d'une expérience sont, d'ailleurs, effectuées à l'aide d'un système de cordes et de poulies, du poste occupé d'une façon permanente par l'observateur et situé à plus de 4 m. de l'ensemble.

La plus grande partie du domaine spectral, entre $5\ \mu$ et $17\ \mu$, a été étudiée en gardant la fente de la pile à la division 10 (ouverture : 0,25 mm.). La largeur de la fente comprend alors à :

0,68 μ	0,015 μ	ou	318 cm. ⁻¹
1,48	0,117		494
2,66	0,26		375
5,45	0,175		57
7,37	0,127		24
9,43	0,096		11

Dans la région intéressante, on peut donc séparer, avec cette fente, deux radiations distantes à :

8,0 μ	de	12 cm. ⁻¹
9,0		10
10,5		5
11,5		4
13,0		3
15,0		2

Les lectures étaient faites, en moyenne, quatre par largeur de fente, donc à :

8,0 μ	tous les	0,02 μ
9,5		0,02
10-17		0,01

Sous 8 μ , la dispersion devenant plus faible, je me suis contenté, en général, de faire des lectures tous les 0,05 μ . La largeur de la fente d'entrée variait entre 0,02 mm. pour 2 μ et 0,75 mm. pour 16 μ . La grande largeur à 16 μ est due au peu d'énergie de la source dans cette région.

d) *Récepteur d'énergie.* — Derrière la deuxième fente du spectrographe, est montée la pile thermoélectrique qui sert de récepteur d'énergie. C'est une pile linéaire, de Bi-Ag, de 12,5 ohms de résistance. Elle est protégée contre le rayonnement extérieur par un étui nickelé. Une couche d'ouate, à l'intérieur de cet étui, offre une protection non négligeable.

La pile est reliée directement au galvanomètre. Tout système interrupteur sur le circuit pile-galvanomètre, a, en effet, des défauts. J'ai employé deux galvanomètres différents. Les premiers essais ont été faits avec un galvanomètre Paschen, livré par la Cambridge Co. Cet instrument avait une excellente sensibilité, mais, étant du type à aimants mobiles, l'instabilité du zéro et sa sensibilité aux influences électromagnétiques extérieures, m'ont forcé à l'abandonner. Je l'ai remplacé par un Zernicke Z_c , de Kipp and Zonen de Delft. Ce galvanomètre, de résistance intérieure de 15 ohms et de 7 secondes de période, donnait 1 mm. de déviation du spot sur l'échelle placée à 1 m., pour un courant de 6×10^{-10} ampères. J'ai toujours opéré avec l'échelle à 5 m., en formant le spot à l'aide d'une lentille à long foyer.

Le Z_c a une très bonne stabilité de zéro et est peu sensible aux influences électromagnétiques extérieurs. Je dois, quand

même, mentionner le fait que, à cause du voisinage de postes de haute fréquence, je ne pouvais travailler qu'aux heures de fermeture du laboratoire.

Les vibrations mécaniques ont été éliminées, grâce à une suspension spécialement étudiée, où le support tout entier

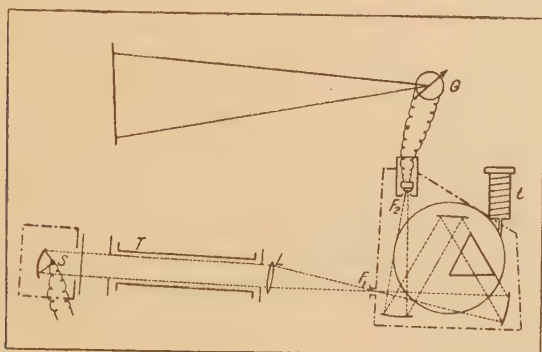


Fig. 1. — Schéma du montage infra-rouge.

de l'appareil reposait sur la terre des fondations du laboratoire.

Marche d'une expérience. — Les courbes spectrales dans l'infrarouge donnent, en fonction de la longueur d'onde ou de la fréquence, le pourcentage de transmission ou d'absorption de la substance étudiée par rapport à l'énergie de la source. Il faut donc, pour chaque longueur d'onde, déterminer d'abord l'élongation du spot du galvanomètre sous l'influence de la radiation du filament de Nernst, ensuite l'élongation une fois la cuve contenant la vapeur, placée entre la source et la fente collimatrice du spectromètre. Le rapport de cette deuxième élongation par rapport à la première, donne la transmission brute de la cuve.

Pour obtenir la courbe spectrale vraie, il faut tenir compte d'abord du fait qu'en introduisant la cuve contenant la vapeur

sur le trajet du rayonnement émis par la source, en plus des pertes par absorption qu'on cherche à déterminer, auront lieu des pertes par réflexion sur les fenêtres en sel gemme qui ferment la cuve, et pour des longueurs d'onde un peu plus grandes, une faible absorption de ces fenêtres elles-mêmes. Les pertes par réflexion pourraient se calculer à l'aide de la formule de Fresnel, en connaissant l'indice de réfraction du sel gemme en fonction de la longueur d'onde. Il est préférable cependant de faire une mesure de tout le spectre, avec la cuve vidée, mesure qui peut être faite une fois pour toutes.

Une deuxième source d'erreurs provient du fait de la diffusion de la lumière dans le spectromètre, diffusion qu'on ne peut jamais empêcher d'une façon complète. Cette diffusion produira donc pour les grandes longueurs d'onde des déviations du galvanomètre plus grandes que celles due à la lumière de ces mêmes longueurs d'onde, et introduira donc des erreurs, surtout en aplatissant les courbes de transmission, en diminuant l'intensité apparente des bandes ⁽²⁴⁾. En plus, elle peut produire des petits déplacements des maxima. On peut se rendre compte de la grandeur de l'effet de diffusion en faisant une expérience à blanc, à l'aide d'écrans semi-transparents, écrans qui laissent passer la lumière de courte longueur d'onde, en arrêtant celle de longueur d'onde un peu plus élevée. Ces écrans seront, suivant la région à étudier, en verre, épais de quelques millimètres pour des mesures au delà de 4μ , en fluorine, pour des mesures au delà de 8μ .

La marche d'une expérience sera donc la suivante : a) On détermine, une fois pour toutes, par la méthode des écrans semi-transparents, le pourcentage de radiation diffusée, pour les différentes longueurs d'onde. Soit 100 *d* ce pourcentage. Lecomte a montré que, si A et B sont les élongations dues à

(24) Voir aussi : LECOMTE. *C. R.*, 188, 622, 1929.

la source et transmise par la cuve, respectivement, donc $T' = \frac{B}{A}$ étant la transmission brute, la transmission vraie de la cuve sera :

$$T = \frac{B - dA}{A - dA} \quad (21)$$

donc :

$$T = \frac{T' - d}{1 - d} \quad (22)$$

b) Une fois d mesuré, et la formule (22) établie, on fait une expérience de zéro, en prenant la transmission T pour une cuve vide, le long de tout le spectre. Le but de cette expérience est l'élimination des pertes par réflexion ou par absorption, dues aux fenêtres. Nous connaissons donc, de cette façon, la quantité d'énergie, donc l'élongation du spot, pour toutes les longueurs d'onde, la cuve se trouvant sur le chemin du rayonnement.

c) On remplit ensuite la cuve de vapeur à la pression désirée. Cette pression dépend surtout de l'absorption de la substance étudiée et est choisie de façon à obtenir des absorptions variant entre 15 0/0 et 90 0/0. A l'aide d'un système de chauffage électrique, on amène la tension de vapeur à la valeur choisie. On mesure ensuite, pour chaque longueur d'onde du spectre l'énergie que la cuve pleine laisse passer, et l'énergie émise par la source. Dans ce but, la cuve est montée sur un support, pouvant se déplacer latéralement, afin d'amener ou d'enlever la cuve du trajet du rayonnement. Des butoirs assurent la position du tube, lorsque la radiation doit le traverser. Si l'élongation due à la seule radiation de la source, n'est pas la même que dans l'expérience *b*, on la ramène à cette valeur par le calcul, en réduisant dans la même proportion l'élongation obtenue avec la cuve à vapeur sur le trajet. En divisant cette dernière par l'élongation mesurée dans *b* avec la cuve vide, on obtient la transmission brute de la substance. On passe alors à une

longueur d'onde un peu inférieure et on répète l'opération. Une fois tout le spectre ainsi balayé, on corrige une dernière fois les données obtenues, pour tenir compte de la diffusion (à l'aide des nombres trouvés lors de l'expérience *a*)) et on obtient la courbe spectrale de la substance étudiée.

DEUXIÈME PARTIE

Nous avons mesuré les spectres infrarouges de quelques substances organiques à l'état de vapeur. Ces mesures s'étendent entre 1,5-17,0 μ pour la plupart d'entre elles. Nous nous proposons d'essayer de classer les bandes contenues dans ces spectres, en faisant appel aux idées développées dans la première partie et aux données fournies par l'effet Raman. En effet, une partie des fréquences fondamentales de ces molécules s'étendent au delà de notre domaine de recherche, allant parfois jusque vers 25-28 μ .

Nous nous proposons, en plus, d'essayer d'attribuer ces fréquences fondamentales aux divers modes de vibration dont la molécule est capable. Nous avons vu, plus haut, que les fréquences du groupement méthyle contiennent celle du groupement CH^2 . Il est donc légitime de nous attendre à ce que les radicaux supérieurs : propyle, butyle, etc., n'ajoutent rien de nouveau (sauf une certaine variation dans les intensités des bandes), par rapport au C^2H^5 , qui, lui, doit différer du CH^3 , par suite de la présence de la liaison $\text{C} - \text{C}$. Ceci posé, la meilleure méthode de classification des substances étudiées reste celle qui prend pour base leur fonction chimique, car il faut s'attendre à ce que les homologues successifs d'une même série diffèrent peu les uns des autres, en ce qui concerne leurs spectres d'absorption. Il était donc inutile d'étudier, dans chaque série, de nombreux composés, et, en général, nous nous sommes contentés des quelques premiers termes, d'autant plus que les termes un peu éloignés étant souvent solides ou à haute température d'ébullition, il aurait fallu chauffer le tube d'absorption à une température assez élevée, pour avoir une tension de vapeur suffisante.

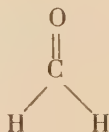
Aldéhydes et cétones.

Ce sont des molécules caractérisées par une structure en Y, symétriques ou non, et dont la barre de l'Y est formée par le groupement $C=O$. Nous avons étudié les termes suivants, de complexité croissante, de cette série : aldéhyde formique $HCHO$; acétone $CH^3-CO-CH^3$; méthyléthylcétone $CH^3-CO-C^2H^5$ et diéthylcétone $C^2H^5-CO-C^2H^5$.

Parmi ces corps l'aldéhyde formique, l'acétone et la diéthylcétone sont symétriques, la méthyléthylcétone étant dissymétrique. Sauf l'aldéhyde formique, tous les autres n'avaient été étudiés qu'à l'état liquide. Leurs spectres sont assez analogues les uns aux autres, non seulement en tant que positions des bandes, mais aussi en ce qui concerne les intensités relatives de ces bandes.

Différentes études, montrent que toutes ces molécules sont plus ou moins associées à l'état liquide, et de fait, nous avons nous-mêmes reconnu, pour l'acétone par exemple, de faibles déplacements de certains maxima d'absorption quand on passe de l'état liquide à l'état de vapeur. L'effet Raman a été, lui aussi, étudié à l'état liquide pour toutes ces molécules, sauf pour l'aldéhyde formique, où Pal-Sen Gupta opérèrent sur la dissolution aqueuse. Nous allons passer en revue les différents spectres, les uns après les autres dans l'ordre de complexité croissante, et nous commencerons donc par :

Aldéhyde formique $HCHO$. — Elle est la plus simple de toutes les molécules de cette série et la structure qu'on peut lui attribuer est :



Le spectre d'absorption de l'aldéhyde formique a déjà été étudié, notamment par Salant et West⁽²⁵⁾ à l'aide d'un spectromètre à prisme de quartz. Ils trouvèrent des bandes à $3,31 \mu$ ($3\,021 \text{ cm.}^{-1}$), $3,38 \mu$ ($2\,958 \text{ cm.}^{-1}$), $3,47 \mu$ ($2\,882 \text{ cm.}^{-1}$); $2,18 \mu$ ($4\,587 \text{ cm.}^{-1}$); $1,91 \mu$ ($5\,235 \text{ cm.}^{-1}$); [$1,77 \mu$ ($5\,649 \text{ cm.}^{-1}$), $1,84 \mu$ ($5\,434 \text{ cm.}^{-1}$)]; [$1,40 \mu$ ($7\,143 \text{ cm.}^{-1}$); $1,44 \mu$ ($6\,944 \text{ cm.}^{-1}$)] et $1,25 \mu$ ($8\,000 \text{ cm.}^{-1}$). Nielsen et Patty⁽²⁶⁾ confirment les résultats de Salant et West, en ajoutant une bande faible à $2,30 \mu$ ($4\,348 \text{ cm.}^{-1}$) et une autre plus intense, à $4,80 \mu$ ($2\,083 \text{ cm.}^{-1}$). Ils réussissent, eux aussi, à séparer en trois composantes la région vers $3,5 \mu$, en obtenant des maxima à $3,61 \mu$ ($2\,770 \text{ cm.}^{-1}$); $3,52 \mu$ ($2\,840 \text{ cm.}^{-1}$) et $3,37 \mu$ ($2\,967 \text{ cm.}^{-1}$). La première et la troisième de ces bandes sont composées de branches P, Q et R, dont, avec un réseau échelle, ils purent déterminer les raies de rotation, séparées de $3,5 \text{ cm.}^{-1}$. Le maximum de $3,52 \mu$ est composé seulement de plusieurs groupes de raies, distants de 28 cm.^{-1} . Nielsen et Patty montrèrent aussi que la bande de $4,80 \mu$ est analogue dans sa structure à celles de $3,61 \mu$ et $3,37 \mu$ possédant des branches P, Q, R. La séparation paraît être de $3,1 \text{ cm.}^{-1}$, donc un peu plus petite. On peut montrer que la théorie du rotateur asymétrique prévoit trois types de bandes pour une molécule telle que HCHO . La structure fine des bandes étudiés par les auteurs semble montrer que les bandes possédant des branches P, Q, R, donc celles de $3,37 \mu$; $3,61 \mu$ et $4,80 \mu$, sont dues à des vibrations où la variation de moment électrique se fait le long de l'axe du moment d'inertie le plus faible, donc suivant l'axe de symétrie de la molécule. Nous tiendrons compte de ce fait un peu plus loin. La structure de la bande $3,52 \mu$ montre, au contraire, qu'ici la variation de moment électrique se fait suivant un autre axe, et il paraît probable

(25) SALANT et WEST. *Phys. Rev.*, **33**, 640, 1929.

(26) NIELSEN et PATTY. *Phys. Rev.*, **37**, 1708, 1931; **39**, 957, 1932.

aux auteurs que l'axe en question est celui se trouvant dans le plan de la molécule, perpendiculairement à l'axe de symétrie. Les moments d'inertie déduits par Nielsen-Patty de leurs mesures de structure fine sont $2,7 \cdot 10^{-40}$; $18 \cdot 10^{-40}$ et $21 \cdot 10^{-40}$ (Des mesures sur le spectre ultraviolet, Schou ⁽²⁷⁾ avait déduit les valeurs $1,38 \cdot 10^{-40}$; $23 \cdot 10^{-40}$ et $23 \cdot 10^{-40}$ et Dieke et Kistiakowsky ⁽²⁸⁾ : $2,951 \cdot 10^{-40}$; $21,63 \cdot 10^{-40}$; $24,58 \cdot 10^{-40}$). Le spectre Raman de l'aldéhyde formique contient cinq raies, de valeurs et intensités : 917 (o); 1039 (o); 1461 (1); 1768 (1) et 2945 (1 b) et a été mesuré par Pal-Sen-Gupta ⁽²⁹⁾ sur une solution aqueuse.

Nous avons étudié le spectre d'absorption de cette vapeur entre $1,3 \mu$ et $7,3 \mu$ et les résultats sont indiqués sur la figure 2 et dans le tableau II, en comparaison avec ceux des autres auteurs et les données du spectre Raman. La fig. 2 a été construite en portant en abscisses les longueurs d'onde en μ et la fréquence en cm^{-1} , et en ordonnées la transmission en o/o de l'énergie de la source.

Dans la première colonne du tableau II ont été inscrits les résultats de nos mesures. La deuxième et la troisième colonnes contiennent ceux de Nielsen-Patty et de Salant-West. La quatrième colonne contient les cinq fréquences Raman et, enfin, les cinquième et sixième colonnes portent les attributions en fréquences fondamentales ou harmoniques des différentes bandes observées, ainsi que les fréquences en cm^{-1} calculées en supposant correctes ces attributions.

L'aldéhyde formique doit, d'après la relation générale $n = 3s-6$, posséder six fréquences fondamentales. Comme l'effet Raman ne donne que cinq raies distinctes, on pourrait se demander si la symétrie de la molécule n'intervient pas

(27) S. A. SCHOU. *Journ. chim. phys.*, **25**, 665, 1928; **26**, 1, 1929.

(28) DIEKE et KISTIAKOWSKY. *Phy. Rev.*, **40**, 1039, 1932.

(29) PAL-SEN GUPTA. *Ind. Journ. Phys*, **5**, 13, 1930.

TABLEAU II. — HCHO.

	Nielsen-Patt'y	Salant-West	Eff. Raman	Bande	Fréq. calculée
	1,25 μ 8 000 cm^{-1}	1,25 μ 8 000 cm^{-1}			
1,47 μ 6 803		1,40 μ 7 143 1,44 μ 6 944		$8\nu_3$	8 312 cm^{-1}
	1,80 μ 5 555	1,77 μ 5 649 1,84 μ 5 434		$4\nu_3$	7 072
		1,91 μ 5 235		$3\nu_3$	5 304
2,20 μ 4 545	2,30 μ 4 247	2,18 μ 4 587		$4\nu_3$	4 156
	3,37 μ 2 967	3,31 μ 3 021	2 945	ν_1	2 945
3,37 μ 2 967	3,52 μ 2 840	3,38 μ 2 958		$2\nu_2$	2 922
	3,61 μ 2 770	3,47 μ 2 882		$\nu_6?$	
4,78 μ 2 092	4,80 μ 2 083			$2\nu_3$	2 078
5,70 μ 1 754			1 768	ν_3	1 768
7,06 μ 1 416			1 461	ν_2	1 461
			1 039	ν_3	1 039
			917	ν_4	917

pour diminuer le nombre de fondamentales. Le calcul montre que ceci n'arrive pas. L'aldéhyde formique possède, comme éléments de symétrie, deux plans et l'axe binaire qu'ils forment par leur intersection, donc son symbole de Schœnfliess sera C_{2v} . Pour cette symétrie, en général, on a quatre types de vibration différents, tous les quatre actifs dans l'effet Raman, trois d'entre eux, seulement, actifs dans l'infrarouge ⁽¹⁵⁾. En fait, en appliquant les résultats généraux pour la symétrie C_{2v} , au cas particulier de $HCHO$, on

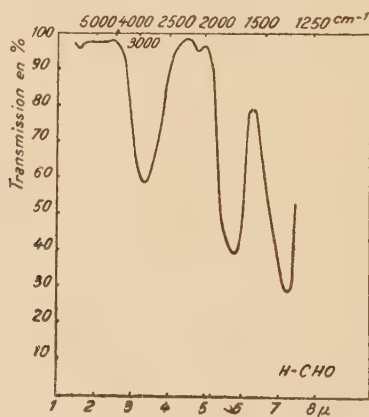


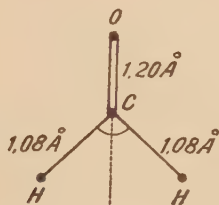
Fig. 2.

trouve que de ces quatre types de vibration, l'un, celui justement qui est inactif dans l'infrarouge, n'existe pas. On trouve, en plus, que l'on aura trois vibrations de l'un des autres types (que l'on peut appeler vibrations de valence, quoique ici le terme ne soit pas tout à fait correct) où le moment électrique varie le long de l'axe de symétrie de la molécule, deux vibrations d'un second type (de moment électrique variant perpendiculairement à l'axe de symétrie) et une sixième vibration hors du plan de la molécule. Toutes les six vibrations attendues existent donc et toutes les six doi-

vent être actives, tant dans l'infrarouge, que dans l'effet Raman. L'absence de l'une des raies Raman ne peut donc s'expliquer que par sa faiblesse.

Pour calculer quelques-unes des fréquences fondamentales, nous adopterons la formule de Mecke (voir p. 14). En prenant pour les constantes K_y , K_z et r_z les valeurs 57.5 volts, 17,2 volts et $1,08 \text{ \AA}$, on déduit $r_y = 1,20 \text{ \AA}$ et $\cos^2 \alpha = 0,305$. Les valeurs prises pour les constantes K sont les valeurs moyennes que l'expérience donne pour les liaisons C — C et C — H, et la valeur mesurée par la diffraction des électrons pour la distance entre les atomes C et H dans le méthane.

La distance obtenue $1,20 \text{ \AA}$ pour C = O, est un peu plus petite que celle fournie par la méthode de la diffraction des électrons qui est de $1,25 \text{ \AA}$. La valeur $0,3050$ pour $\cos^2 \alpha$, conduit à un angle de $112^\circ 56'$ entre les deux liaisons C — H, valeur en très bon accord avec l'angle du tétraèdre, que fait prévoir la chimie, et avec l'angle déduit pour le groupement méthylène (voir p. 18).

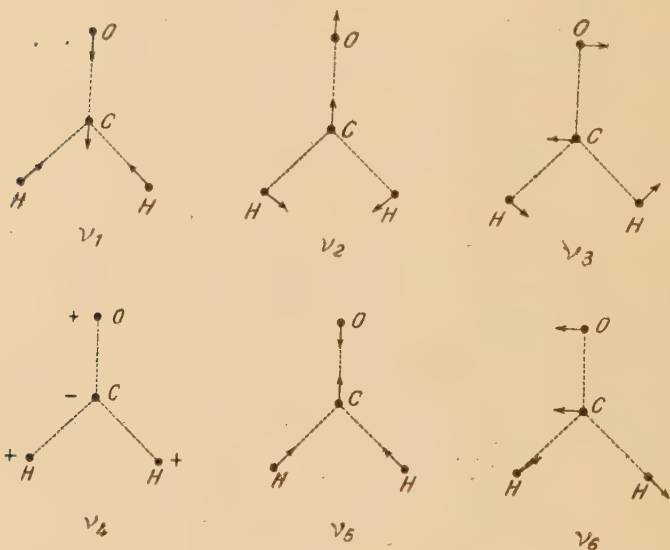


A partir du modèle ainsi obtenu, nous calculons les moments d'inertie $2,7 \cdot 10^{-40}$, $21,9 \cdot 10^{-40}$, $24,6 \cdot 10^{-40}$, valeurs en bon accord avec celles de Nielsen et Patty, obtenues à partir de la structure fine des bandes infrarouges et de Dieke et Kistiakowsky à partir du spectre ultraviolet.

On ne peut pas espérer une si bonne concordance dans tous les cas, car la formule de Mecke elle-même, n'est pas

valable avec une telle précision. Nous avons quand même ici, un moyen de déterminer, au moins l'ordre de grandeur des moments d'inertie des molécules ayant un axe de symétrie, à partir de leur spectre de vibration.

Les six vibrations fondamentales de la molécule sont :



D'après le calcul fait par la formule de Mecke, nous adopterons les valeurs 2 945 et 1 768 pour les fondamentales, ν_1 et ν_5 respectivement. La discussion faite à propos du radical CH^2 (voir p. 18) montre que la fréquence de déformation ν_2 de HCHO est, sans aucun doute possible, 1 461 cm^{-1} . La structure de la bande trouvée par Nielsen et Patty à 3,52 μ (2 840 cm^{-1}) montre que, dans ce cas, la variation de moment électrique se fait suivant l'axe de moment d'inertie principal qui se trouve dans le plan de la molécule, perpendiculairement à l'axe de symétrie de celle-ci. C'est donc la même variation que pour ν_2 . Les valeurs respectives des fréquences, nous font admettre que, dans la bande de 3,52 μ ,

nous tenons la première harmonique de la fondamentale $1\,461\text{ cm.}^{-1}$.

Comme nous l'avons déjà vu, une molécule formée de s atomes, doit avoir, en général, $s-1$ fréquences de valence et $2s-5$ fréquences de déformation. Dans notre cas donc, nous devons avoir 3 fréquences de valence et 3 de déformation. La troisième vibration du premier groupe est ν_6 . Elle ne figure pas dans le spectre de diffusion Raman. Si nous nous rapportons aux fréquences du groupement CH_2 , nous voyons qu'elle doit avoir une valeur peu différente de ν_4 . Dans ce dernier cas, elle lui est même un peu supérieure. Dans le cas de l'aldéhyde formique, cette fréquence ne peut se trouver que parmi les trois bandes observées dans l'infrarouge dans les environs de $3,5\text{ }\mu$, et c'est plus probablement la bande $3,61\text{ }\mu$ de Nielsen et Patty qui doit le représenter quoique la fréquence $2\,770\text{ cm.}^{-1}$ soit un peu plus petite que celle de ν_4 (Sur la foi des résultats de l'effet Raman, où ν_4 doit être bien plus intense que ν_6 , on ne peut pourtant pas attribuer à cette dernière la raie $2\,945\text{ cm.}^{-1}$). Il se peut que la présence du groupement $\text{C}=\text{O}$ influe sur la fréquence de ν_6 , en le diminuant.

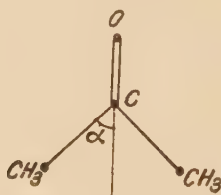
Les deux dernières fréquences de déformation, ν_3 et ν_4 , figurent dans les déplacements Raman avec les valeurs $1\,039$ et 917 . Le calcul fait par une formule analogue à celle de Mecke (voir p. 22) donne pour ν_3 une valeur un peu supérieure à la valeur Raman $1\,039$, montrant toutefois que c'est bien $1\,039$ et non la moitié qu'on doit ici prendre pour fréquence de déformation du $\text{C}=\text{O}$. De même, on peut voir aisément, que la dernière fréquence ν_4 , fréquence hors du plan de la molécule, aura la valeur 917 cm.^{-1} , la plus basse de toutes, comme il fallait s'y attendre.

La bande de $4,80\text{ }\mu$, représente certainement la première harmonique de ν_3 , bien qu'il semble, d'après la structure que Nielsen et Patty lui ont trouvée, qu'il s'agisse plutôt d'une bande parallèle.

Le tableau II donne, en plus, un certain nombre de bandes infrarouges, observées par différents auteurs. Leurs attributions probables figurent dans le même tableau. Il est évidemment, de plus en plus difficile, lorsque la fréquence d'une bande augmente, de fixer avec certitude son identité, car les attributions possibles augmentent en nombre. Un essai a été fait dans le tableau II. Il ne pourra être vérifié qu'une fois connues les structures fines des différentes bandes.

Les résultats trouvés pour HCHO serviront beaucoup pour aider à débrouiller les spectres des autres aldéhydes et cétones. Nous allons passer, maintenant, en revue un certain nombre de ces substances.

Acétone $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$. — C'est encore une molécule de structure symétrique. Le modèle qu'on adoptera est donc :



Son spectre d'absorption a déjà été étudié, à l'état liquide, par une série d'auteurs : Coblenz⁽³⁰⁾, Lecomte⁽³¹⁾, Marton⁽³²⁾ entre autres, qui donnèrent toute une série de bandes, figurant, pour la plupart, dans le tableau III. Le spectre Raman a été, lui aussi, très étudié^(33 à 40), et présente les fréquences

⁽³⁰⁾ COBLENTZ. *Publ. Carnegie*.

⁽³¹⁾ LECOMTE. *Thèse Paris*, 1924 ; *C. R.*, **180**, 1481, 1925.

⁽³²⁾ MARTON. *Z. f. phys. chem.*, **117**, 97, 1925.

⁽³³⁾ DADIEU-KOHLRAUSCH. *Wien. Ber.*, **128**, 799, 1929.

⁽³⁴⁾ WILLIAMS-HOLLENDER. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **15**, 421, 1929.

⁽³⁵⁾ PETRIKALN-HOCHBERG. *Z. f. phys. chem.*, **4**, 299, 1929.

⁽³⁶⁾ WHITELOW. *Phys. Rev.*, **34**, 376, 1929.

⁽³⁷⁾ GANESAN-VENKATESWARAN. *Ind. Journ. phys.*, **4**, 196, 1929.

⁽³⁸⁾ DICKINSON-DILLON. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **15**, 699, 1929.

⁽³⁹⁾ DAURE. *Ann. phys.*, **12**, 375, 1929.

⁽⁴⁰⁾ SIRKAR. *Ind. Jour. phys.*, **XVI**, 1, 61, 1932.

suivantes : 376 (2); 490 (1); 526 (3); 788 (10); 904 (6); 925 (16); 1 069 (3); 1 192 (3); 1 223 (5); 1 340 (0); 1 430 (56); 1 712 (5); 2 925 (10); 2 969 (2); 3 003 (2) (citées d'après Kohlrausch *Der Smekal-Raman Effekt*, p. 314).

Nous avons mesuré le spectre d'absorption infrarouge de la vapeur d'acétone, entre 1,3 μ et 16,5 μ . Les résultats sont compris dans la figure 3 (courbe supérieure : pression de la vapeur 38 mm., et courbe inférieure ; pression de la vapeur 100 mm.). Le tableau III contient les mêmes résultats, en comparaison avec les résultats obtenus par différents auteurs sur le liquide et avec les $\Delta\nu$ Ramau. Les deux dernières colonnes du tableau contiennent la classification des bandes en fondamentales, harmoniques et bandes d'intercombinaison et les fréquences calculées en supposant correcte cette classification.

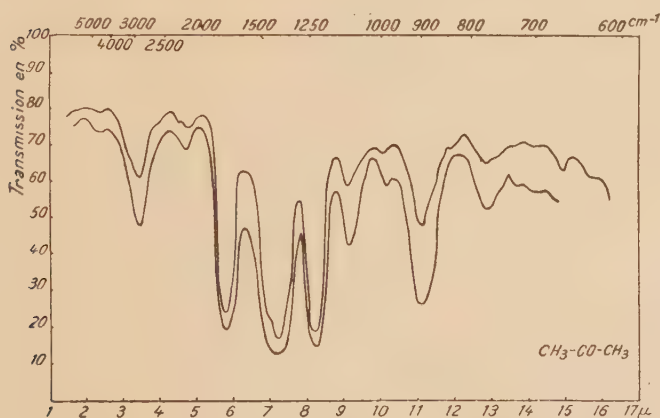


Fig. 3.

La molécule d'acétone, ayant 10 atomes, devrait avoir 24 fréquences fondamentales. On peut voir, pourtant, que les deux CH^3 étant identiques, ce nombre est très réduit. En fait, on peut calculer le nombre de fréquences fondamentales de l'acétone en supposant d'abord les CH^3 ponctuels, ce

TABLEAU III. — $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$.

	Coblentz	Lecomte	Ellis	Marton	Eff. Raman	Bande	Fréq. calc.
2,35 4 255 2,95 3 389			0,631 15 848 0,618 16 181 0,787 12 706 0,90 11 111 0,96 10 416			11v' ₄ 9v' ₄ 4v' ₄ 6v' ₅ 3v' ₁ 16v ₃ 4v ₅ 2v' ₁ 8v ₃ 2v ₅ v' ₃ v' ₂ v' ₁ 4v ₅ v ₅ v' ₄ v ₁ + v ₃ v ₅ — v ₂ v ₅ — v ₃ 2v ₃ v ₆ v' ₁ — v ₅ v ₁ v ₃ v ₂ v ₄	15 730 12 870 11 700 10 272 8 775 } 8 552 } 6 848 } 5 850 } 4 276 } 3 424 } 3 003 } 2 969 2 925 2 138 1 712 1 430 1 314 1 222 1 184 1 052 925 904 788 526 490 376
3,42 2 924 4,71 2 123 5,83 1 715 6,97 1 434 7,20 1 388 8,19 1 221	3,42 2 924 4,72 2 119 5,75 1 738 6,90 1 449 7,30 1 369 8,30 1 205	3,41 2 932 4,78 2 092 5,90 1 695 7,07 1 414 7,47 1 338	1,74 5 753	1,14 8 772 1,43 6 849 1,77 5 649 2,43 4 115 2,96 3 378 3,26 3 067 3,42 2 924	3 003 2 969 2 925 1 712 1 430 1 340 1 223 1 182 1 069 925 904 788 526 490 376		
9,09 1 100 10,10 990 11,07 903 12,80 781	9,10 1 087 10,40 961 10,90 918 11,30 885 12,65 789						

qui ramène cette molécule au type de l'aldéhyde formique. Ceci donne donc six fréquences fondamentales. On leur ajoute maintenant les quatre fondamentales du CH_3 (voir p. 20) et on obtient ainsi, pour cette molécule, dix fréquences fondamentales distinctes.

L'acétone étant une molécule symétrique, on peut lui appliquer la formule de Mecke, pour rechercher les fréquences fondamentales de valence.

Les valeurs expérimentales (dues à l'effet Raman, sont 1712 et 788 cm^{-1} . Les meilleurs résultats sont obtenus lorsque, prenant pour r_y et r_z les valeurs $1,25\text{ \AA}$ et $1,50\text{ \AA}$ respectivement, fournies par la méthode de diffraction des électrons ⁽⁴¹⁾ ou par la spectroscopie et pour K_z la valeur $33,5$ volts, on remplace K_y par $52,8$ volts et $\cos^2 \alpha$ par $0,200$. La valeur de K_y est bien de l'ordre de grandeur voulu (pour HCHO elle est de $57,5$ volts). L'angle 2α donné par ce calcul est de 127° , un peu plus grand que l'angle de tétraèdre, ce qui n'est pas pour surprendre.

Les nombres ainsi obtenus concordent donc assez bien avec ce qu'on devait attendre pour une molécule comme l'acétone et nous obtenons ainsi la structure :



Si nous nous proposons de calculer les moments d'inertie de cette molécule, nous nous heurtons, dès le début, à une difficulté. En principe, on ne peut pas supposer, dans ce but, que CH_3 soit concentré dans son centre de masse. En réalité,

⁽⁴¹⁾ WIERL. *Ann. der Physik.*, **13**, 453, 1932.

on sait que, lorsque deux groupements atomiques sont reliés par une liaison $C - C$, ils n'ont pas de position fixe l'un par rapport à l'autre, mais, grâce à ce que les Allemands appellent « *freie Drehbarkeit* », ils peuvent tourner et avoir n'importe quelle position, autour de l'axe qui les unit. Nous ne connaissons donc pas les positions et les distances des atomes H , par rapport aux axes principaux d'inertie. Si on suppose le radical CH^3 , concentré en son centre de masse, sur la droite $C - C$, à $1,66 \text{ \AA}$ du sommet du triangle $C = (CH^3)^2$, on peut calculer approximativement, les moments d'inertie, et on trouve les valeurs considérables de : $10,8 \cdot 10^{-39}$; $6,7 \cdot 10^{-39}$ et $17,5 \cdot 10^{-39}$.

Le tableau III contient les bandes observées, de l'acétone. Dans l'avant-dernière colonne sont inscrites les attributions en fondamentales et harmoniques, en gardant les mêmes notations que pour $HCHO$, donc en gardant le schéma des vibrations, donné alors (p. 40). Il y a, en plus, quatre vibrations, désignées par ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 , qui se rapportent au radical CH^3 .

Pour calculer les autres fondamentales de l'acétone nous ferons appel aux formules, déduites toujours dans l'hypothèse du système de forces de valence, qui donnent les trois fondamentales d'une molécule triatomique brisée (Voir Kohlrausch, *Smekal-Raman Effekt*, pp. 176 et 185). Nous prendrons donc la molécule avec $m = 15$, $M = 28$ et $2\alpha = 127^\circ$.



Ces formules sont, si nous posons :

$$n_i^2 = 5,863 \cdot 10^{-2} \nu_i^2 \quad (23)$$

$$\begin{aligned} n_1^2 &= \frac{f}{m} [p + (1 - p) \cos^2 \alpha] \\ n_2^2 n_6^2 &= \frac{f}{m} \frac{d}{m} p \end{aligned} \quad (24)$$

$$n_1^2 + n_6^2 = \frac{d}{m} [p + (1 - p) \cos^2 \alpha] + \frac{f}{m} [1 - (1 - p) \cos^2 \alpha]$$

avec :

$$p = \frac{M}{M + 2m}.$$

f et d étant les constantes de force de valence et de déformation contenues dans des formules du type (18, p. 22). En employant ici, les formules simplifiées :

$$\begin{aligned} n_1^2 &= \frac{f}{m} [p + (1 - p) \cos^2 \alpha] \\ n_6^2 &= \frac{f}{m} [1 - (1 - p) \cos^2 \alpha] \\ n_2^2 &= \frac{d}{m} [p + (1 - p) \cos^2 \alpha] \end{aligned} \quad (25)$$

on calcule, avec $f = 4,31 \cdot 10^5$ (tabl. XXXVIII, p. 154 de Kohlrausch pour la liaison C — C) et $d = 1,6 \cdot 10^5$ (déduite de la valeur de ν correspondante):

$$\nu_1 = 792 \text{ cm}^{-1}$$

$$\nu_6 = 944$$

$$\nu_2 = 490.$$

La valeur ν_1 et ainsi calculée coïncide bien avec la valeur 788 cm^{-1} mesurée. ν_6 obtenu par le calcul, indique que c'est la valeur mesurée 925 qui doit être attribuée à cette fréquence, valeur qui est un peu plus grande que ν_1 , ce qui devait être. La valeur de d déduite de ν_2 , supposé égal à 490, est un peu plus grande que la valeur attendue, mais est bien de l'ordre de grandeur voulu. On ne pouvait d'ailleurs pas adopter 376 pour ν_2 , cette dernière fréquence, la plus basse

de toutes, devant être réservée à la vibration de la molécule hors de son plan d'équilibre.

Le tableau III contient en plus une série de bandes harmoniques supérieures où d'intercombinaison, qui ont été mesurées dans l'infrarouge ou dans le spectre de diffusion Raman. Il est étonnant que dans ce dernier cas on ait pu mettre en évidence des bandes d'intercombinaison, faibles d'ailleurs. La très bonne concordance des valeurs ainsi calculées, avec les valeurs mesurées, ne paraît pourtant pas laisser de doute sur la justesse des attributions.

Il reste à expliquer la bande 526 cm^{-1} , et toutes ses harmoniques : $1\,069$; $2\,123$; $4\,255$; $8\,772$, mesurées dans le spectre Raman ou dans l'infrarouge. Le calcul, fait à l'aide de la relation (19), en employant la constante $b = 3,65$ déduite du spectre du CO_2 , donne $\nu = 493\text{ cm}^{-1}$, pour la fréquence de déformation du $(\text{H}^3\text{C}) - \text{C} = \text{O}$, donc pour la fréquence ν_3 . Il est donc normal d'attribuer la valeur 526 cm^{-1} à cette dernière.

Il semble bien, qu'on puisse, de cette façon, calculer le spectre d'absorption tout entier de l'acétone. Nous allons voir que ceci peut s'appliquer aux autres molécules de la même série.

Diéthylcétone $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$. — Tout ce que nous avons dit à propos de l'acétone, peut s'appliquer ici encore, en ce qui concerne le nombre de fréquences fondamentales. En supposant, d'abord, ponctuels les radicaux éthyle, on se trouve en présence d'une molécule du type de l'aldéhyde formique, possédant 6 fréquences fondamentales. On leur ajoute les 10 fréquences de l'éthyle, et une deuxième hors du plan de symétrie pour arriver au total de 17 fondamentales pour la diéthylcétone. Le spectre d'absorption infrarouge a été étudié par Lecomte ⁽³¹⁾ sur la substance à l'état liquide. Son spectre Raman est mesuré par Whitelaw ⁽³⁶⁾ et par Ganesan et Venkateswaran ⁽³⁷⁾ et contient les déplace-

ments suivants : 410 (3) ; 760 (1) ; 786 (2) ; 801 (1) ; 1018 (1) ; 1095 (3) ; 1180 (3) ; 1228 (1) ; 1360 (1) ; 1428 (2) ; 1468 (2) ; 1724 (2) ; 2917 (3) ; 2948 (4), cités d'après Kohlrausch (*S. R. E.*, p. 314). Nous avons mesuré le spectre d'absorption infrarouge de la vapeur de diéthylcétone entre $1,5 \mu$. et 17μ . Les résultats sont contenus dans la figure 4 (pression de la vapeur 26 mm.) Le tableau IV contient nos résultats, comparés à ceux de Lecomte, obtenus sur le liquide et aux déplacements Raman. Les deux dernières colonnes du tableau contiennent la classification des bandes observées, ainsi que les fréquences calculées d'après cette classification. Les notations employées sont celles qui s'appliquent au schéma des vibrations donnés pour l'aldéhyde formique. Les ν_i sont les fréquences fondamentales dues au groupement C^2H^5 , éthyle.

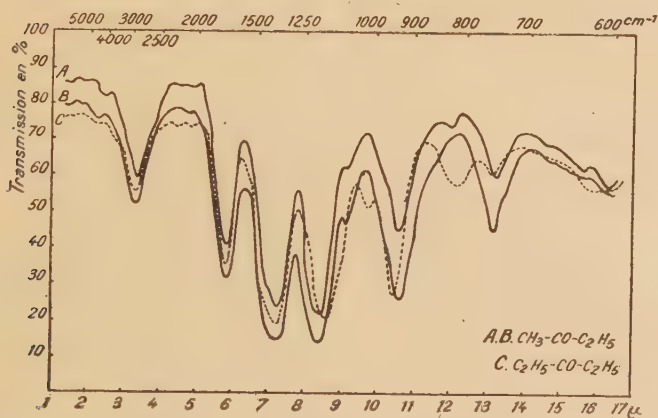
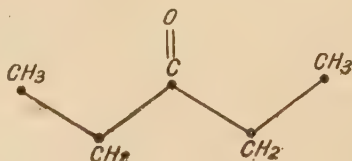


Fig. 4.

La configuration générale de ce groupement, ressemble à celle de l'aldéhyde formique, tant pour la forme que pour les masses en présence. Les fréquences fondamentales se calculent facilement et sont contenues dans le tableau ci-joint. Les deux fréquences des environs de 1450 cm^{-1} sont dues :

l'une (plus probablement la plus élevée) à CH^2 , l'autre au CH^3 du groupement éthyle.

En considérant le schéma habituel en Y on peut calculer les autres fréquences, d'ensemble de la diéthylcétone. Pour faire ce calcul, il faut tenir compte de la structure réelle de cette molécule, qui est :



On remarque dans la liste des raies Raman, et dans les bandes infrarouges de la diéthylcétone, toute une série de fréquences ne différant que fort peu de celles dues à l'acétone. Ceci fait admettre qu'il existe dans notre molécule un groupement entier, ne différant que fort peu du $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{CH}^3$, et qui donne des fréquences voisines. En effet, on peut les retrouver, en calculant les vibrations du groupe central $(\text{CH}^2)^2 - \text{C} = \text{O}$ de la diéthylcétone. Ceci nous donne déjà 9 fondamentales (Les deux vibrations de valence par exemple donnent au calcul 832 et 1 744 cm^{-1} pour 786 et 1 724 cm^{-1} mesurés. Il ne faut pas oublier que les calculs ont été faits avec les constantes de l'acétone qui peuvent varier un peu en passant à la diéthylcétone). Vu le grand nombre d'hypothèses faites, les calculs précis ont peu de signification dans ce cas.

Il est manifestement visible que la liste des raies Raman de la diéthylcétone est encore incomplète. Dans l'infrarouge aussi, d'ailleurs, il est difficile de séparer les bandes correspondant aux différentes fréquences, à cause de leur proximité et de la faible dispersion employée. Le calcul donne une série de fréquences, dont une partie se retrouve dans les mesures en tant que bandes d'intercombinaison, et qui sont notées dans le tableau IV. Le détail des résultats numériques

TABLEAU IV. — $C_2H_5 - CO - C_2H_5$.

	Lecomte	Ef. Raman	Bandes	Fréq. calc.
3,33 μ 3 000	2,91 μ 3 436		$2\nu_5$	3 448
		2 948	ν_1	2 948
	3,45 2 898	2 917	ν_6	2 917
4,49 2 227	4,78 2 092		$2\nu_5$	2 036
	5,25 1 905		$2\nu_3$	1 926
5,79 1 727	5,91 1 692	1 724	ν_5	1 724
6,90 1 449	6,92 1 445	1 468	ν_2	1 468
7,02 1 424	7,13 1 402	1 428	ν_7	1 428
7,20 1 388	7,46 1 346	1 360	$\nu_1 + \nu_3$	1 330
8,25 1 212		1 228	$\nu_5 - \nu_2$	1 228
8,51 1 175		1 180	$\nu_6 - \nu_3$	1 180
		1 095	$2\nu_3$	1 088
9,71 1 029		1 018	ν_5	1 018
10,38 963			ν_3	963
12,15 823		801	ν_6	801
		786	ν_1	786
13,15 760		760		760
		410	ν_4	410

calculés présente peu d'intérêt à cause de son manque de précision et nous le laissons de côté.

Nous allons passer, maintenant, à l'étude très rapide d'un spectre de la même série, dû à une molécule dissymétrique.

Méthyléthylcétone. — Le spectre d'absorption infrarouge de la méthyléthylcétone a été déjà étudié, à l'état liquide, par Lecomte ⁽³¹⁾ et par Sappenfield ⁽⁴²⁾ dont les résultats sont contenus dans le tableau V. Le spectre Raman a été mesuré par Dadiou et Kohlrausch ⁽⁴³⁾, Ganesan et Venkateswaran ⁽³⁷⁾, et Whitelaw ⁽³⁶⁾ et contient les raies suivantes, citées d'après Kohlrausch (*Der Smekal Raman effekt*, p. 314); 316 (1);

⁽⁴²⁾ SAPPENFIELD. *Phys. Rev.*, 33, 37, 1929.

⁽⁴³⁾ DADIEU et KOHLRAUSCH. *Wien: Ber.*, 138, 335, 1929.

406 (0) ; 593 (2) ; 764 (6) ; 955 (0) ; 1 085 (4) ; 1 165 (0) ;
1 213 (0) ; 1 292 (0) ; 1 355 (1) ; 1 436 (2) ; 1 734 (3) ;
2 928 (6) ; 2 948 (3).

Nous avons mesuré le spectre infrarouge de la vapeur de méthyléthylcétone entre 1,5 et 16,8 μ , et les résultats sont compris dans le tableau V et la figure 4 (courbe supérieure, pression 38 mm., et courbe inférieure, pression 66 mm.).

L'analogie entre ce spectre et le spectre de la diéthylcétone est évidente. De même on trouve de très nombreuses raies Raman qui sont presque identiques tant à celles de la diéthylcétone que de l'acétone.

Le calcul des fréquences est plus difficile à faire dans le cas présent, la molécule ne possédant plus de symétrie. On peut quand même fixer à 17 le nombre des fréquences fondamentales. L'analogie et les valeurs des spectres de la méthyléthylcétone et de la diéthylcétone semblent indiquer que le calcul fait pour la molécule symétrique s'applique à la molécule dissymétrique de complexité immédiatement inférieure. Nous ne referons pas ici le calcul. Le tableau donne la classification en fondamentales, harmoniques et bandes d'intercombinaison. En l'établissant, nous nous sommes guidé d'après le tableau analogue fait pour la diéthylcétone. La très bonne concordance justifie le procédé employé.

Il est à remarquer que, grâce aux mesures de Sappenfield, on possède ici plusieurs séries assez étendues d'harmoniques, telles :

$$\begin{aligned} \nu'_6 &= 2928; 2\nu'_6 = 5790; 3\nu'_6 = 8453; 4\nu'_6 = 11001 \\ \nu_5 &= 1734; \quad 3\nu_5 = 5263; 4\nu_5 = 6882; \nu_5 = 8453. \end{aligned}$$

Les premières vérifient une relation du type :

$$\nu_n = n\nu_0(1 - nx);$$

avec :

$$\nu_0 = 2972 \text{ cm.}^{-1} \quad \text{et} \quad x = 0,0196;$$

TABLEAU V. — $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C}_2\text{H}_5$.

	Lecomte	Sappenfeld	E. Raman	Bande	Fréq. calculée
		0,909 μ 11 001		$4\nu_6'$	11 792
		1,024 9 765		$3\nu_6' + \nu_1$	10 220
		1,183 8 453		$\left\{ \begin{array}{l} 3\nu_6' \\ 5\nu_5' \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 8 784 \\ 8 670 \end{array} \right.$
		1,386 7 215		$2\nu_6' + \nu_1$	7 226
		1,453 6 882		$4\nu_5'$	6 936
				$\left\{ \begin{array}{l} \nu_6' + 2\nu_1 \\ 2\nu_6' \end{array} \right.$	5 800
		1,727 5 790		$2\nu_6'$	5 856
		1,900 5 263		$3\nu_5'$	5 202
		1,968 5 081		$\nu_1 + \nu_6' + \nu_1'$	5 128
2,30 μ 4 348		2,163 4 623		$\nu_6' + \nu_1'$	4 364
3,36 2 976		2,335 4 283		$8\nu_3'$	4 340
			2 948	ν_1'	2 948
	3,45 μ 2 906		2 928	ν_6'	2 928
4,67 2 141	4,78 2 092			$4\nu_3$	2 170
5,83 1 715	5,91 1 692		1 734	ν_5'	1 734
6,98 1 433	7,07 1 414		1 436	ν_1'	1 436
7,22 1 385	7,47 1 338		1 355	$\nu_1 + \nu_3$	1 306
			1 292	$\nu_1 + \nu_2$	1 286
8,35 1 197			1 212	$\nu_5 - \nu_2$	1 212
9,11 1 097			1 165	$\nu_5 - \nu_3$	1 189
10,55 948			1 085	$2\nu_3'$	1 085
13,88 720			955	ν_3	955
			764	ν_1	764
			593	ν_3	543
			406	ν_5	406

ce qui donne, pour la chaleur de dissociation de la liaison qui unit l'atome H à laquelle est due cette vibration en dernière analyse, au noyau CH^2 du groupement méthyle, une valeur de 106 140 cal./mol., fort voisine de la valeur 108 000 cal./mol., déduite d'une manière analogue du spectre du chloroforme, par Ellis (⁴⁴).

Les bandes de la deuxième série (vibration de O par rapport au reste de la molécule), vérifient la relation.

$$\nu_n = 1744(1 - 0,0062 n);$$

ce qui donne comme chaleur de dissociation 197 000 cal./mol., qui est bien de l'ordre de grandeur attendu, étant deux fois plus élevée que la précédente. Remarquons que dans ce dernier cas les valeurs 1 744 et 10,8 pour ν_0 et $\nu_0 x$ sont en bon accord avec les valeurs 1 725 et 14,5 déduites à partir du spectre ultraviolet, appelé troisième groupe positif du carbone (cité d'après *Bull. Nat. Res. Conn.*, vol. 11, p. 230).

Éthers-sels.

Nous passons maintenant à l'étude de plusieurs séries de composés, de structure différente de celle des corps étudiés jusqu'ici. L'aspect général de leur molécule est toujours celui en Y, les deux branches n'étant plus symétriques, et l'une d'entre elles contenant un atome O. La branche verticale est toujours formée par la double liaison $\text{C}=\text{O}$. Nous avons étudié cinq composés de la série des formiates, quatre acétates et deux propionates. Le fait pour l'atome O, d'avoir la masse 16, donc pas très différente de la masse 14 d'un groupement CH^2 , amène certaines analogies assez étroites entre les spectres infrarouges ou Raman de ces composés et les spectres correspondants des aldéhydes pour les formiates, des cétones plus ou moins compliquées pour les autres

(⁴⁴) ELLIS. *Phys. Rev.*, **33**, 27, 1929.

groupes. Nous aurons l'occasion de faire appel à ces analogies dans la suite, et même, pour les calculs, une première approximation suffisante est obtenue en attribuant à O la masse 14, en calculant donc le spectre pour le cas de la cétone correspondante. Il existe toutefois entre les différents groupes des différences assez nettes, pour les distinguer les uns des autres.

Formiates. — Les formiates, dont l'une des branches constituant le modèle moléculaire en Y, est constituée par un atome d'hydrogène sont les plus simples de la série des éthers-sels. Nous avons étudié les composés suivants : formiate de méthyle $\text{H} - \text{COOCH}^3$; formiate d'éthyle $\text{H} - \text{COOC}^2\text{H}^5$; formiate de butyle $\text{H} - \text{COOC}^4\text{H}^9$; formiate d'isobutyle HCOOC^4H^9 iso, et formiate d'isoamyle $\text{HCOOC}^5\text{H}^{11}$ iso, dont nous allons nous occuper successivement.

Formiate de méthyle. — A notre connaissance, le spectre d'absorption infrarouge de ce corps n'avait pas encore été étudié. Nous l'avons mesuré, à l'état de vapeur, à 35 mm. de pression, entre 1,5 μ et 16,4 μ , et les résultats des mesures figurent dans la figure 5 (courbe pleine) et dans le tableau VI. Ce dernier tableau contient en plus les résultats de l'étude du spectre Raman, faite par Dadiou et Kohlrausch (⁴⁵).

TABLEAU VI. — $\text{H} - \text{COCH}_3$

	3,40 2 941		4,76 2 101	5,75 1 739	6,80 1 470	8,21 1 218	9,32 1 073	10,74 931	12,91 774		
Ef. Raman	2 955	2 842		1 717	1 446	1 264		914		608	330
Bande . .	ν_2'	$2\nu_1'$	$2\nu_i$	ν_5	ν_1'	$2\nu_3$	ν_4	ν_1	?	ν_3	ν_6
Fréq. calc	2 955	2 892	2 146	1 717	1 446	1 216	1 073	914	838	608	330

(⁴⁵) DADIEU et KOHLRAUSCH. *Wien. Ber.*, **139**, 77, 1930.

La grande dissymétrie du modèle moléculaire du formiate de méthyle, empêche tout calcul exact des fondamentales de ce composé. Les attributions des bandes, données dans le tableau VI, sont obtenues par analogie avec les bandes des cétones et aldéhydes.

Le spectre Raman paraît être incomplet, le nombre des fréquences attendues étant beaucoup plus grand. La présence d'un groupement CH_3 dans la molécule ferait attendre, par exemple, trois raies Raman dans les environs de 2900, alors qu'on n'obtient que deux, l'une d'entre elles pouvant tout aussi bien être une fondamentale que la deuxième harmonique de la fondamentale ν_1 . Le manque de raies Raman est surtout sensible pour les petites fréquences, et il cause une incertitude dans les attributions, tant pour les fondamentales, qui ne sont pas toutes présentes, que pour les harmoniques et bandes d'intercombinaison qu'il est impossible de calculer en leur absence.

Les fréquences fondamentales sont au nombre de 13, dont quatre sont dues au groupement méthyle, les neuf autres étant des fréquences d'ensemble de la molécule, où CH_3 est considéré ponctuel.

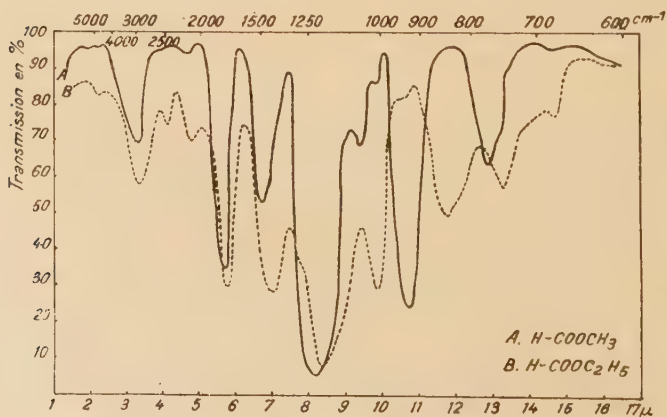
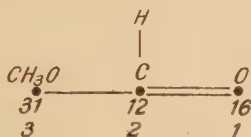


Fig. 5.

Un calcul approximatif peut être fait pour certaines fréquences en adoptant le modèle très schématisé suivant :



qui concentre toute la branche O—CH³ en un seul point, qui néglige l'atome d'hydrogène formant l'autre branche et en plus suppose les trois groupes CH³O, C et O en ligne droite. En adoptant des relations analogues à celles de la page 47 (voir aussi Dadiou-Kohlrausch, *Phys. Z.*, **33**, 165, 1932) avec les valeurs $f_{12} = 11,9 \cdot 10^5$; $f_{23} = 4,3 \cdot 10^5$ et $d = 0,5 \cdot 10^5$ tirées de Kohlrausch : *Der Smekal-Raman Effekt*, p. 154, pour C=O et C—C, on calcule les fréquences de valence $\nu_1 = 888 \text{ cm.}^{-1}$; $\nu_5 = 1\,723 \text{ cm.}^{-1}$ et la fréquence de déformation $\nu_3 = 653 \text{ cm.}^{-1}$, pas très éloignées des nombres mesurés 914; 1 717 et 608 cm.^{-1} .

Formiate d'éthyle. — A l'état liquide, le formiate d'éthyle a déjà été étudié par Lecomte, les résultats obtenus figurant dans le tableau VII. Le spectre Raman est dû à Dadiou et Kohlrausch ⁽⁴⁶⁾ et à Pal et Sen-Gupta ⁽²⁹⁾ et contient les raies suivantes : 832 (2); 1 000 (1); 1 097 (1); 1 377 (2); 1 450 (2b); 1 714 (2); 2 878 (1); 2 936 (6); 2 974 (4); liste certainement incomplète, surtout pour les petites fréquences.

Nous avons étudié le spectre infrarouge de la vapeur (sous une pression de 50 mm.) entre 1,7 μ et 16,4 μ , et les résultats sont contenus dans la figure 5 (courbe B) et dans le tableau VII.

Ce dernier tableau contient dans l'avant-dernière colonne, des attributions des fréquences aux différentes fondamentales et harmoniques de cette molécule. La dernière colonne

(46) DADIEU et KOHLRAUSCH. *Wien. Ber.*, **138**, 41, 1929.

donne les fréquences calculées en supposant correctes ces attributions. Le manque de données Raman pour les faibles fréquences se fait sentir dans ce calcul, qui n'est qu'approché.

La constitution, compliquée, du modèle moléculaire, rend difficile toute évaluation, *à priori*, des fondamentales de ce composé, et les attributions du tableau VII, sont faites par analogie avec des molécules plus simples de la même famille.

TABLEAU VII. — $\text{H} - \text{COOC}_2\text{H}_5$

	Lecomte	Ef. Raman	Bande	Fréq. calc.
		2 974	ν'_4	2 974
3,40 2 941	3,40 2 941	2 936	ν'_3	2 936
		2 878	ν'_3	2 878
4,10 2 439			$\nu_4 + \nu'_1$	2 393
4,75 2 105			$2\nu_4$	2 194
5,80 1 724	5,90 1 695	1 714	ν_5	1 714
7,00 1 429		1 450	ν_1	1 450
	7,25 1 379	1 377	$\{\nu_7 + \nu_3$	1 426
	8,40 1 190		$2\nu_3$	1 354
			$\nu_5 - \nu_6$	1 264
		1 097	ν_4	1 097
	9,90 1 010	1 000	$\nu'_1 - \nu_6$	1 000
10,60 943			ν_1	943
11,80 847	12,25 816	838	$\nu'_1 - \nu_3$	773
13,32 757	13,75 727		ν_7	757
14,75 677			ν_3	677

La bande assez forte des environs de 7μ donne lieu à la remarque suivante : le spectre Raman montre qu'elle est double, le maxima se trouvant vers $6,90 \mu$ et $7,25 \mu$. Les mesures de Lecomte sur le liquide donnent, tout comme les nôtres sur la vapeur, une bande unique, située à $7,25 \mu$ pour les premières, à $7,00 \mu$ pour les secondes. Il paraîtrait donc

que les deux bandes ont des intensités relatives différentes dans les deux cas, ce qui causerait un déplacement apparent du maximum unique.

Le manque de mesures dans le très proche infrarouge ne permet pas de suivre les séries d'harmonique supérieures, comme on a pu le faire pour d'autres substances.

Comme on le verra pour la série suivante d'éthers-sels, les acétates, le spectre du composé immédiatement supérieur, le formiate de propyle, ne donne rien de nouveau et nous passerons tout de suite à l'étude des deux isomères, formiate de butyle et formiate d'isobutyle.

Formiate de butyle. — L'absorption infrarouge a été étudiée par Lecomte ⁽³¹⁾, sur le liquide, et les bandes trouvées sont inscrites dans le tableau.

Morris ⁽⁴⁷⁾ a mesuré le spectre Raman du formiate de butyle et il trouve les raies suivantes : 832 (1); 912 (1); 1 065 (1); 1 314 (1); 1 452 (5); 1 710 (1); 2 734 (3); 2 926 (4), tableau certainement incomplet, surtout vers les petites fréquences.

Nous avons mesuré le spectre infrarouge de la vapeur de formiate de butyle, entre 1,7 μ et 16,4 μ , les résultats étant figurés dans la figure 6 (courbe B) et le tableau VIII.

La longueur de la chaîne carbonée, ne fait intervenir que des modifications d'intensité des fréquences déjà trouvées pour les composés plus simples et pas de fréquences nouvelles nettement distinctes. Les spectres paraissent donc à peu près identiques à ceux des formiates inférieurs. Nous verrons que ceci n'est plus vrai pour les éthers à chaîne latérale ramifiée, tels les formiates d'isobutyle et isoamyle.

Tout calcul est illusoire, en présence d'une structure aussi compliquée. Les attributions du tableau VIII, furent faites par analogie avec les composés précédents, et par manque de valeurs des fréquences fondamentales de basse fréquence, est parfois sujet à caution.

⁽⁴⁷⁾ MORRIS. *Phys. Rev.*, **38**, 141, 1931.

TABLEAU VIII. — HCOOC_4H_9

	Lecomte		Ef. Raman		Bande	Fréq. calc.
2,43 μ 4 115					$3\nu_1'$	4 356
3,40 2 941	3,40 2 941		2 926		ν_2'	2 926
			2 734		ν_3'	2 734
4,77 2 096					$2\nu_4'$	2 130
5,77 1 733	5,90 1 695		1 710		ν_5'	1 710
6,96 1 437			1 452		ν_1	1 452
7,19 1 390	7,20 1 389		1 314		$\nu_7 + \nu_3$	1 362
8,20 1 219	8,65 1 156				$2\nu_3$	1 226
9,47 1 056			1 065		ν_4	1 065
9,90 1 010	9,90 1 010				$\nu_1 - \nu_6$	1 010
10,88 919			912		ν_1	912
	11,20 893				?	?
11,75 852			832		$\nu_1 - \nu_3$	840
13,35 749	13,75 727				ν_7	749
16,30 613					ν_3	613

Formiate d'isobutyle. — Isomère du précédent, le formiate d'isobutyle présente un spectre qui en diffère assez nettement, surtout pour les intensités relatives des différentes bandes. Ceci n'est pas pour nous étonner, car par l'introduction du radical isobutyle, le modèle moléculaire change considérablement. C'est ainsi qu'une évaluation très sommaire, montre que la très forte bande de 10,60 μ est due au grand nombre de liaisons C — C dans le radical isobutyle.

Le spectre d'absorption infrarouge a été étudié à l'état liquide par Lecomte ⁽³¹⁾, et les bandes trouvées figurent dans le tableau IX. A notre connaissance, l'effet Raman n'a pas encore été mesuré.

Nous avons étudié le spectre d'absorption de la vapeur à une pression de 25 mm., les résultats étant contenus dans le tableau IX, et la figure 6 (courbe A).

A part un calcul, assez peu précis d'ailleurs, fait à l'aide

TABLEAU IX. — H — COOC₄H₉ iso.

Lecomte	3,40 2 941	4,06 2 463	4,75 2 105	5,77 1 733	6,81 1 468	7,22 1 385	8,38 1 193	9,46 1 057
	3,40 2 941		.	5,90 1 695		7,25 1 379	8,40 — 8,60	9,70 1 031
Lecomte	10,31 970		11,95 837		13,15 760	14,41 694	15,40 649	
		11,20 893		12,25 816	13,40 746			

des formules de Mecke pour le radical isobutyle, la trop grande complexité de la molécule empêche toute évaluation quantitative des fréquences fondamentales du formiate d'isobutyle. Le manque de mesures Raman empêche tout calcul de fréquences d'intercombinaison. Le tableau IX, ne contiendra donc que les résultats de nos mesures sur la vapeur, comparées à celles de Lecomte pour le liquide.

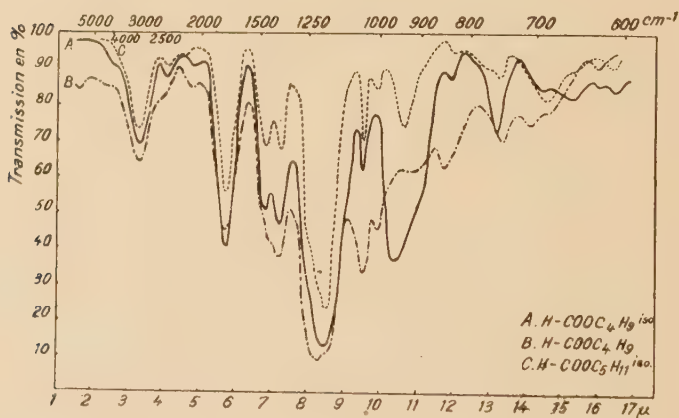


Fig. 6.

Formiate d'isoamyle. — Ce que nous venons de dire pour le formiate d'isobutyle, s'applique très bien au formiate d'isoamyle. Pour ce dernier composé nous ne possédons aucune donnée sur le spectre infrarouge, ni sur le spectre Raman.

Nos mesures sur le spectre d'absorption de la vapeur (pression 18 mm.) s'étendent entre 1,7 μ et 16,4 μ et conduisent à des résultats, contenus dans la figure 6, courbe C.

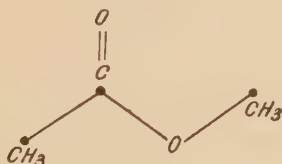
Les bandes ainsi obtenues se situent à : 3,40 μ ; 4,16; 4,58; 5,79; 6,86; 7,23; 8,48; 9,46; 9,80; 10,60; 11,95; 13,20; 14,45.

La complexité, de plus en plus grande du modèle molécu-

laire rend tout évaluation, *à priori*, des fréquences fondamentales, absolument sans aucun sens. Nous remarquerons toutefois, une analogie assez grande entre la courbe d'absorption de ce composé et celle du formiate d'isobutyle, toutes les deux différant de celles des corps à chaîne normale.

Acétates. — De complexité plus élevée que les formiates dont nous venons de nous occuper, les acétates ont des spectres qui en diffèrent assez nettement. Ici aussi, nous n'avons étudié que les premiers termes, c'est-à-dire : $\text{CH}_3 - \text{COOCH}_3$ acétate de méthyle, $\text{CH}_3 - \text{COOC}^2\text{H}_5$ acétate d'éthyle, $\text{CH}_3 - \text{COOC}^3\text{H}_7$ acétate de propyle et $\text{CH}_3 - \text{COOC}^4\text{H}_9$ acétate de butyle. Les figures 7 et 8 montrent l'étroite similitude qu'il y a entre les spectres d'absorption infrarouges de ces composés.

Acétate de méthyle. — Le premier terme de la série est celui qui possède la molécule la plus simple, qui peut être représentée par un modèle du type



Son spectre d'absorption infrarouge a été étudié par toute une série d'auteurs, dont nous citerons Weniger, Lecomte ⁽³¹⁾, Sappenfield ⁽⁴²⁾, Ellis, Smith et Boord ⁽⁴⁸⁾ et Bennett et Daniels ⁽⁴⁹⁾, qui ont mesuré un grand nombre de bandes, contenues pour la plupart dans le tableau X. Le spectre Raman a été lui aussi étudié, en particulier, par Dadiou-Kohlrausch ⁽⁴⁵⁾, et par Daure ⁽³⁹⁾ et contient les raies suivantes : 432 (3); 638 (5); 843 (6); 985 (1/4);

⁽⁴¹⁾ SMITH et BOORD. *J. Am. chem. Soc.*, **48**, 1512, 1926.

⁽⁴²⁾ BENNETT et DANIELS. *J. Am. chem. Soc.*, **49**, 50, 1927.

1 050 (2); 1 448 (4sb); 1 737 (3); 2 846 (3); 2 940 (10 b); 2 995 (4b).

Nous avons mesuré le spectre infrarouge de la vapeur d'acétate de méthyle (sous 30 mm. de pression) entre $1,7 \mu$ et $16,2 \mu$ et les résultats de ces mesures sont contenus dans le tableau X et la figure 7.

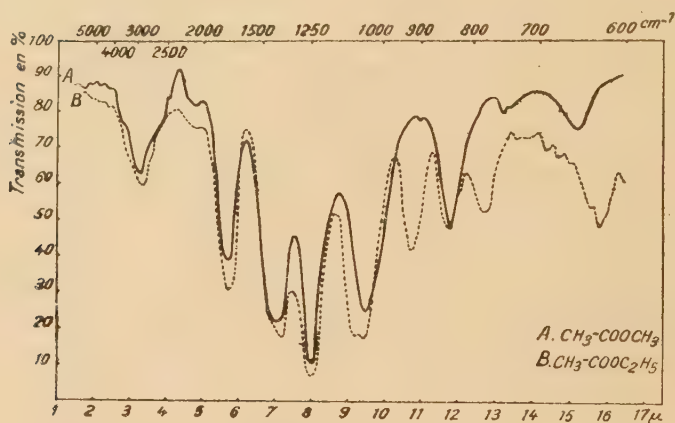


Fig. 7.

Comme pour la plupart des éthers-sels, le calcul complet des fréquences fondamentales de cette substance présente des difficultés, dues principalement à la dissymétrie de la molécule. Remarquons toutefois que nous pouvons, avec une assez bonne approximation, rapprocher le modèle valable pour l'acétate de méthyle de celui de la méthyléthylcétone, tant pour la forme que pour les masses en présence. Les deux spectres sont d'ailleurs assez analogues, ce qui nous permet de passer de l'un à l'autre, pour attribuer aux bandes infrarouges ou Raman de l'acétate de méthyle, les notations figurant dans l'avant-dernière colonne du tableau X.

Remarquons que les mesures dans les courtes longueurs d'onde, nous fournissent, les deux séries d'harmoniques,

TABLEAU X. — $\text{CH}_3 - \text{COOCH}_3$,

	Lecomte	Sappenfeld	Ef. Raman	Bandes	Fréq. calc.
		0,900 μ 11 111		$4\nu_2'$	11 760
		1,000 10 000		$6\nu_3$	10 422
		1,175 8 511		$3\nu_2' ; 5\nu_6$	8 820 ; 8 685
		1,442 6 935		$4\nu_3$	6 948
		1,534 6 519		$\nu_2' + 2\nu_6$	6 414
1,70 5 882		1,716 5 892		$2\nu_2'$	5 880
1,90 5 263		1,921 5 205		$3\nu_6$	5 211
		2,050 4 878		$4\nu_3 + 2\nu_4$	4 996
2,125 4 706		2,135 4 683		$\nu_2' + \nu_6$	4 677
		2,173 4 602		$2\nu_4 + \nu_6$	4 583
2,35 4 255		2,313 4 323		$8\nu_3 ; 3\nu_4$	4 200 ; 4 344
			2 995	ν_3'	2 995
3,40 3 941	3,40 2 941		2 940	ν_2'	2 940
			2 846	$2\nu_4$	2 896
4,83 2 070	5,90 1 695		1 737	$4\nu_3$	2 100
5,74 1 725	7,20 1 389		1 448	ν_2'	1 737
7,09 1 410	8,10 1 234			ν_4	1 448
8,00 1 250	9,70 1 031		1 050	$\nu_4 + \nu_6$	1 277
9,47 1 056	12,00 833		985	$2\nu_3$	1 050
			843	$\nu_4 + \nu_6$	985
11,79 848			638	$\nu_2 + \nu_6$	843
13,29 752			432	ν_4	752
15,30 653				ν_7	638
				ν_6	432

TABLEAU XI. — $\text{CH}_5 - \text{COOC}_2\text{H}_5$.

	Lecomte	Ellis	Sappenfield	Eff. Raman	Bandes	Fréq. calculée
			0,903 μ 11 074		$4\nu_2'$	11 704
			1,012 9 881		$6\nu_5$	10 392
			1,182 8 460		$3\nu_2'; 5\nu_5$	8 778; 8 660
		1,42 7 042	1,430 6 993		$4\nu_5$	6 928
			1,538 6 502		$\nu_1' + 2\nu_5$	6 390
			1,711 5 844		$2\nu_2'$	5 852
		1,91 5 235	1,907 5 244		$10\nu_5$	5 235
		1,94 5 155			$3\nu_5$	5 196
			2 061 4 900		$4\nu_5 + 2\nu_1'$	4 972
		(2,12 4 717				

3,40 2 941	3,40 2 941	2 970	ν_3	2 970	4 166; 4 232
		2 926	ν_2	2 926	
		2 870	$2\nu_1$	2 882	
5,75 1 738	5,90 1 695	1 732	ν_6	1 732	
6,90 1 449		1 441	ν_1	1 441	
7,26 1 377	7,25 1 379		$\nu_1 + \nu_3$	1 309	
8,00 1 250	8,40 1 190		$\nu_6 - \nu_3$	1 250	
9,20 1 057		1 105	$\nu_5 - \nu_7$	1 098	
9,42 1 061	9,70 1 031	1 047	$2\nu_3$	1 047	
		1 002	ν_4	1 002	
10,78 928	10,80 926	934	$\nu_1 - \nu_3$	918	
11,73 852	12,00 833		$\nu_2 + \nu_6$	862	
12,74 785	12,80 781		ν_1	785	
15,78 634		634	ν_7	634	
		380	ν_6	380	

que nous avons déjà cité pour $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$. La série $\nu_2, 2\nu_2, 3\nu_2', 4\nu_2'$ obéit à la relation :

$$(\nu_2')_n = 2994n(1 - 0,018n).$$

Nous déduisons, de nouveau, la chaleur de dissociation (en supposant la molécule biatomique, $\text{H} - \text{R}$), $\text{C} = 116400$ cal./mol., du même ordre de grandeur que celle trouvée pour la méthyléthylcétone. De même, pour la série $\nu_5; 2\nu_5; 3\nu_5; 4\nu_5; 5\nu_5; 6\nu_5$ où les constantes $(\nu_5)_0 = 1745$ et $x = 0,0051$ donnent une chaleur de dissociation égale à 239500 cal./mol., plus élevée, quoique du même ordre de grandeur que celle pour $\text{CH}^3 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$. Dans cette série pourtant, la précision des mesures paraît moindre pour les deux composés (Mecke⁽⁵⁰⁾ donne bien la valeur 240000 cal./mol. pour cette liaison). Il faut toutefois spécifier que le fait de considérer la molécule comme biatomique ($\text{R} - \text{H}$ ou $\text{R}' = \text{O}$), dans ces calculs, ne peut être admis sans réserves.

Acétate d'éthyle. — Le spectre d'absorption infrarouge de l'acétate d'éthyle, molécule possédant une structure encore plus compliquée, a été mesuré, sur le liquide, par différents auteurs, dont nous citerons Coblenz, Weniger, Lecomte⁽³¹⁾, Sappenfield⁽⁴⁸⁾, Ellis, Bennett et Daniels⁽⁴⁹⁾, et leurs résultats sont contenus, pour la plupart, dans le tableau XI. Le spectre Raman est dû à Dadiou-Kohlrausch⁽⁴⁶⁾ et à Daure⁽³⁹⁾ et contient les raies suivantes, que nous citons d'après Kohlrausch : *Der Smekal Raman Effekt*, p. 316 : 380 (4); 634 (4); 850 (3); 934 (ob); 1002 (ob); 1047 (ob); 1105 (2); 1441 (3b); 1732 (2); 2870 (2); 2926 (5); 2970 (3).

Nous avons mesuré son spectre d'absorption, à l'état de vapeur sous une pression de 40 mm., entre $1,7 \mu$ et $16,2 \mu$. Les résultats de ces mesures sont contenus dans le tableau XI.

⁽⁵⁰⁾ MECKE. *Nature*, **125**, 526, 1930.

Comme pour le composé précédent, nous retrouvons ici les deux séries d'harmoniques de ν'_2 et de ν_5 . En faisant le calcul des chaleurs de dissociation, on trouve des valeurs en moins bon accord que dans les cas précédents (par ex. pour ν'_2 la valeur 120 000 cal./mol.). Ceci signifie que le calcul est de moins en moins justifié, lorsque la complexité de la substance augmente. Nous ne referons pas le calcul complet des fréquences fondamentales de l'acétate d'éthyle. Par analogie avec son homologue inférieur, on peut obtenir les attributions inscrite dans l'avant-dernière colonne du tableau XI.

Avant de quitter la famille des acétates, nous allons donner le tableau des spectres des acétates de propyle et de butyle, homologues supérieurs, encore plus compliqués, de ceux que nous venons d'étudier.

Acétate de propyle. — Ici, comme pour le suivant, le calcul ne donne rien en ce qui concerne les fréquences fondamentales de la molécule, probablement à cause de la trop grande complexité et dissymétrie du modèle moléculaire. Le nombre même des fréquences fondamentale est de plus en plus élevé, et une bonne partie d'entre elles ne figurent pas dans le spectre Raman ou infrarouge, ou tout au moins ne peuvent être séparées des fréquences voisines.

Le spectre d'absorption infrarouge, à l'état liquide, est dû à plusieurs auteurs, dont nous citerons Weniger, Lecomte et Sappenfield. Le tableau XII contient les résultats de leurs mesures. Le spectre Raman a été mesuré par Daure, qui donne les raies : 350 (1); 420 (1); 480 (1); 630 (3); 830 (3); 890 (1); 970 (1); 1 050 (1); 1 250 (1); 1 300 (1); 1 440 (3); 1 740 (3); 2 870 (3); 2 950 (5); 2 980 (5).

Nous avons mesuré le spectre d'absorption de la vapeur d'acétate de propyle à 25 mm. de pression, entre 1,7 μ et 16,2 μ et les bandes observées ont été inscrites dans la première colonne du tableau XII.

TABLEAU XII. — $\text{CH}_3 - \text{COOC}_3\text{H}_7$.

	Lecomte	Sappenfield	Ef. Raman	Bande	Fréq. calc.
		0,913 μ 10 953		$4\nu_2'$	11 800
		1,026 9 747		$6\nu_3$	10 440
		1,187 8 424		$3\nu_2'; 5\nu_3$	8 850; 8 700
		1,392 7 335		$4\nu_3; 5\nu_1'$	6 960; 7 200
		1,709 5 851		$2\nu_2'$	5 900
		1,790 5 586		$4\nu_1'$	5 760
		1,938 5 159		$3\nu_3$	5 220
		1,990 5 025		$4\nu_3 + 2\nu_1'$	4 970
		2,140 4 673		$\nu_2' + \nu_3$	4 690
		2,316 4 313		$8\nu_3; 3\nu_1'$	4 200; 4 320
			2 980	ν_3'	2 980

4,16	2 403				2 625	$5\nu_5$
4,78	2 092				2 100	$4\nu_2$
5,76	1 736	5,90	1 695		1 740	ν_5
6,90	1 449				1 440	ν_1
7,22	1 385	7,50	1 333		1 355	$\nu_1 + \nu_3$
8,00	1 250	8,40	1 190		1 215	$\nu_5 - \nu_3$
9,47	1 055	9,75	1 025		1 050	$2\nu_3$
10,00	1 000				980	$\nu_6 + \nu_7$
11,05	904	11,20	892		900	$\nu_8 + \nu_3$
11,72	853					
		12,15	823		830	ν_1
13,35	749	13,40	746		770	$\nu_2 + \nu_6$
14,25	701				700	$2\nu_6$
16,00	625				630	ν_7
					525	ν_3
					420	ν_2
					350	ν_6

Les mesures de Sappenfield donnent, ici aussi, des termes supérieurs dans les séries des fréquences ν_3 et ν_5 . Le calcul fait pour la première, donne 90 730 cal./mol. pour la chaleur de dissociation de la liaison R — H. Les résultats sont, on le voit, de moins en moins précis.

Acétate de butyle. — C'est le dernier de cette famille que nous étudierons. Il a fait, à l'état liquide, l'objet d'étude de plusieurs auteurs, dont Weniger, Sappenfield, Ellis. Le spectre Raman n'a pas été mesuré, à notre connaissance. Nous avons étudié, entre 1,7 μ et 16,2 μ , l'absorption de la vapeur, sous 9 mm. pression et nos résultats, y compris ceux des autres auteurs sont contenus dans le tableau XIII.

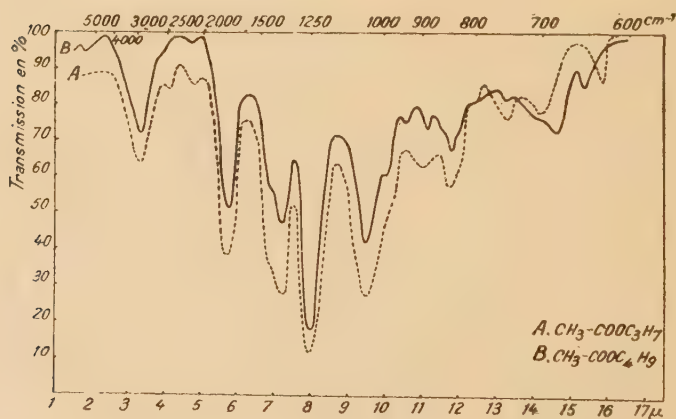


Fig. 8.

L'attribution des fréquences mesurées aux différentes fondamentales et harmoniques a été faite par analogie avec les autres composés du même groupe. On tire des bandes d'intercombinaison, les fréquences $\nu_2 = 479$; $\nu_3 = 528$; $\nu_6 = 411$ trop peu élevées pour être observées dans l'absorption infrarouge et qui par l'absence de mesures Raman nous étaient inconnues.

Les mesures de Sappenfield, dans le proche infrarouge, complétées par celles d'Ellis, nous fournissent les deux séries d'harmoniques de ν_5 et ν'_2 , et quelques bandes d'intercombinaison.

TABLEAU XIII. — $\text{CH}_3 - \text{COOC}_4\text{H}_9$.

	Sappenfield	Ellis	Bande	Fréq. calc.
	0,914 10 941		$4\nu'_2$	11 764
	1,033 9 680		$6\nu_5$	10 380
	1,189 8 410		$3\nu'_2$; $5\nu_5$	8 823; 8 650
	1,396 7 163		$4\nu_5$	6 920
	1,504 6 649		$\nu'_2 + 2\nu_5$	6 401
1,70 5 882	1,720 5 814		$2\nu'_2$	5 882
	1,929 5 184	$\left\{ \begin{array}{l} 1,91 \quad 5 \quad 235 \\ 1,94 \quad 5 \quad 154 \\ 2,12 \quad 4 \quad 717 \end{array} \right.$	$3\nu_5$	5 190
	2,137 4 679	2,16 4 629	$\nu'_2 + \nu_5$	4 671
	2,316 4 313		$8\nu_5$; $3\nu'_1$	4 224; 4 347
3,40 2 941			ν'_2	2 941
4,70 2 127			$4\nu_5$	2 112
5,78 1 730			ν'_5	1 730
6,90 1 449			ν'_1	1 449
7,25 1 379			$\nu_1 + \nu_3$	1 375
7,99 1 251			$\nu_5 - \nu_2$	1 251
9,47 1 056			$2\nu_3$	1 056
10,57 946			$\nu'_1 - \nu_3$	921
11,20 893			$\nu_2 + \nu_6$	893
11,80 847			ν_1	847
14,70 680			ν_7	680
15,60 641				

On peut dire, en résumé, que la comparaison des tableaux de fréquences pour les quatre acétates étudiés, conduit à une analogie poussée parfois presque jusqu'à l'identité, dans leurs fréquences fondamentales. Ceci n'est pas pour nous surprendre, car nous avons déjà vu que, souvent, certains groupements peuvent vibrer avec des fréquences peu

influencées par la présence du reste de la molécule. Les différences, entre les spectres des acétates et ceux des formiates, montrent que ce sont les groupements acides qui impriment leurs caractères dans les deux cas.

Propionates. — En continuant, dans la série des éthers-sels plus complexes que les acétates, nous avons étudié deux propionates : le propionate de méthyle et le propionate d'éthyle. Le premier ressemble, par sa constitution à la diéthylcétone, de même que l'acétate de méthyle peut-être rapproché de la méthyléthylcétone. Leurs spectres aussi, présentent certains caractères d'analogie, moins nets que pour ce dernier cas.

Le spectre d'absorption du propionate de méthyle n'avait pas encore, à notre connaissance, été étudié dans l'infrarouge. Pour le propionate d'éthyle nous avons les mesures de Smith et Boord et d'Ellis pour le proche infrarouge, et celles de Lecomte, entre $1,7 \mu$ et 14μ , toutes faites sur le liquide.

Le spectre Raman du propionate de méthyle est dû à High ⁽⁵¹⁾, et contient les raies : 435 (4); 593 (2); 838 (7); 1 072 (3); 1 442 (4); 1 735 (4); 2 941 (5), qui paraissent ne représenter qu'une partie des raies de cette substance. En comparant avec la diéthylcétone, on constate toutefois une analogie entre les deux listes de fréquences Raman.

Dadiou et Kohlrausch ⁽⁴⁶⁾ ont étudié le spectre Raman du propionate d'éthyle, et ont trouvé les raies 367 (2); 611 (0); 778 (00); 855 (2); 989 (0b); 1 092 (0); 1 450 (2b); 1 719 (1); 2 936 (3b); 2 977 (3).

Nous avons mesuré l'absorption infrarouge des propionates de méthyle et d'éthyle, à l'état de vapeur (pression 35 mm. et 25 mm. respectivement) entre $1,5 \mu$ et $16,4 \mu$ et les résultats de ces mesures figurent dans les tableaux XIV

(51) High *Phys. Rev.*, **38**, 1837, 1931.

TABLEAU XIV. — $C_2H_5 - COOCH_3$.

Ef. Raman . . .	2,15 4 651	3,40 2 941	3,85 2 597	4,60 2 174	5,78 1 730	6,99 1 430	7,45 1 342	8,15 1 227	8,90? 1 123
Bande. . . .	$3\nu_1'$	ν_2'	$\nu_1' + \nu_2$	$2\nu_2$	ν_5	ν_1'	$\nu_5 - \nu_6$	$2\nu_3$	
Fréq. calc. . . .	4 326	2 941	2 514	2 144	1 735	1 442	1 342	1 186	
Ef. Raman . . .	9,55 1 047	10,00 1 000	11,85 843	12,30 813	12,70 787	14,70 680	593	435	
Bande. . . .	ν_2	$\nu_3 + \nu_6$	ν_1	$\nu_3 + \nu_7$	$2\nu_6$	ν_1''	ν_3	ν_7	
Fréq. calc. . . .	1 072	986	838	828	786	680	593	435	

TABLEAU XV. — C_2H_5 — $COOC_2H_5$.

Smith Boord.	1,03 9 708	1,18 8 474	1,39 7 193	1,71 5 848	2,30 4 347	2,40 2 941	3,40 2 941	4,50 2 222	4,85 2 062	5,78 1 730	6,90 1 406
Lecomte							3,40 2 941			5,90 1 695	
Ef. Raman					2 977	2 936	2 936			1 719	1 450
Bande.					$3\nu'_1$	ν'_3	ν'_2	$2\nu_2$	$\nu'_2 - \nu_1$	ν_5	ν'_1
Fréq. calc.	10 150	8 700	7 250	5 800	4 350	2 977	2 936	2 184	2 081	1 719	1 450
Smith-Boord.	7,30 1 370	8,35 1 197	9,50 1 052	10,70 934	11,60 862	12,50 800	13,90 775		14,60 685		
Lecomte								13,75 727			
Ef. Raman										6,11	367
Bande.						$\nu_3 + \nu_6$	$\nu'_1 - \nu''_1$	$2\nu_6$	ν''_1	ν_3	ν_6
Fréq. calc.	1 352	1 222	1 092	978	855	800	765	734	685	611	367

et XV et dans la figure 9 (courbe pleine $C^2H^5 - COOCH^3$ et courbe pointillée $C^2H^5 - COOC^2H^5$).

Les molécules de ces deux composés étant trop compliquées pour se prêter à un calcul quelconque, nous nous bornerons à donner les résultats des mesures, dans les tableaux ci-joints. Par analogie avec les cétones respectives, nous avons inscrit dans l'avant-dernière ligne de ces tableaux ; des attributions probables des fréquences observées. Le nombre des fréquences fondamentales de ces molécules est très élevé, et beaucoup ne sont pas observables, soit qu'elles soient superposées à des fréquences voisines, soit qu'elles soient trop faibles d'intensité.

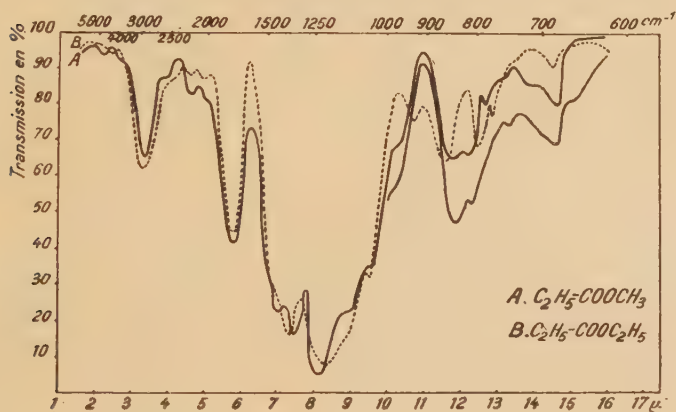


Fig. 9.

Ether éthylique $C^2H^5 - O - C^2H^5$.

C'est une molécule triangulaire, si on admet le C^2H^5 comme ponctuel. En réalité, la molécule a la structure plus compliquée suivante :



En effet, la position pentagonale convexe n'est pas stable, et ne saurait, d'ailleurs, expliquer les valeurs mesurées des trois polarisabilités optiques (Voir Stuart, *Ergeb. d. exakt. Naturwiss.*, 1931, p. 198).

Le spectre infrarouge de l'éther éthylique a été mesuré par une série d'auteurs, dont Angström, Coblentz ⁽⁵²⁾, Puccianti ⁽⁵³⁾, Meyer et Bronk ⁽⁵⁴⁾, Meyer, Bronk et Levin ⁽⁵⁵⁾, Ellis ⁽⁵⁶⁾, Smith et Boord ⁽⁴⁸⁾, Stansfeld ⁽⁵⁷⁾.

Leurs résultats figurent dans le tableau XVI.

Le spectre Raman de l'éther éthylique a été étudié par Ganesan et Venkateswaran ⁽³⁷⁾; Ramdas ⁽⁵⁸⁾; Daure ⁽³⁹⁾; Dadieu et Kohlrausch ⁽⁵⁹⁾; Cleeton et Dufford ⁽⁶⁰⁾ et Sirkar ⁽⁶¹⁾ et paraît contenir les raies suivantes : 375 (0); 438 (5); 540 (1); 840 (5); 927 (3); 1 028 (4); 1 077 (0); 1 148 (3); 1 270 (4b); 1 455 (5b); 2 866 (10b); 2 930 (10) et 2 978 (8b).

Nous avons étudié le spectre d'absorption de la vapeur d'éther éthylique entre 1,7 μ et 16,5 μ et les résultats des mesures sont donnés dans la figure 10 (courbes pour les pressions 90 mm. et 160 mm.) et dans le tableau XVI.

Avant de calculer le spectre de vibration de l'éther éthylique, nous aborderons celui de l'éther méthylique $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$. Les fréquences Raman de ce dernier composé se situent à 924 (2); 1 150 (1); 1 452 (13b); 2 814; 2 862; 2 924 (2); 2 953 (2); 2 990 (2), qui ont été mesurées sur le liquide ⁽⁶²⁾. On remarque l'abondance inattendue de raies

⁽⁵²⁾ COBLENTZ. *Phys. Rev.*, **20**, 273, 1905; *Publ. Carnegie*.

⁽⁵³⁾ PUCCIANI. *Phys. Z.*, **1**, 494, 1900; *Nuovo Cimento*, 1900.

⁽⁵⁴⁾ MEYER et BRONK. *Phys. Rev.*, **21**, 712, 1923.

⁽⁵⁵⁾ MEYER, BRONK et LÉVIN. *J. opt. Soc. Ann.*, **15**, 257, 1927.

⁽⁵⁶⁾ ELLIS. *Phys. Rev.*, **23**, 48, 1924; *J. Ann. chem. Soc.*, **15**, 1334, 1929.

⁽⁵⁷⁾ STANSFELD. *Z. Phys.*, **74**, 466, 1932.

⁽⁵⁸⁾ RAMDAS. *Ind. Journ. Phys.*, **3**, 131, 1928.

⁽⁵⁹⁾ DADIEU et KOHLRAUSCH. *Wien. Ber.*, **158**, 635, 1929.

⁽⁶⁰⁾ CLEETON et DUFFORD. *Phys. Rev.*, **37**, 362, 1931.

⁽⁶¹⁾ SIRKAR. *Ind. Journ. Phys.*, **3**, 257, 1932.

⁽⁶²⁾ DADIEU et KOHLRAUSCH. *Wien. Ber.*, **132**, 459, 1930.

entre 2800 et 3000 cm^{-1} , où le maximum attendu est de trois (quatre avec la première harmonique de la raie de 1452).

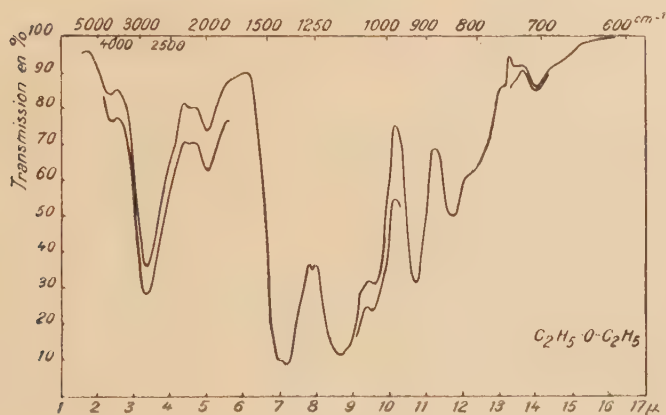
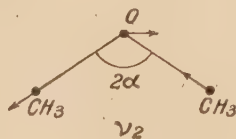
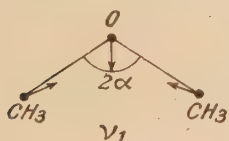


Fig. 10.

En prenant comme structure le triangle isocèle, on peut considérer, vu leur position et leur intensité, les deux fréquences 924 et 1150, comme correspondant respectivement aux vibrations



Ces fréquences sont données, en fonction des distances et constantes de force, par les deux relations

$$\left. \begin{aligned} 2\pi\nu_1 &= \sqrt{\frac{2K}{r^2} \left[\frac{1}{16} + \frac{2 \cos^2 \alpha}{12} \right]} \\ 2\pi\nu_2 &= \sqrt{\frac{2K}{r^2} \left[\frac{1}{16} + \frac{2 \sin^2 \alpha}{12} \right]} \end{aligned} \right\} \quad (26)$$

α étant le demi-angle du sommet. En prenant pour K la valeur 33,5 volts (égale à celle de l'acétone pour la liaison C — C, quoique dans notre cas elle puisse être un peu plus élevée), on trouve

$$r = 1,48 \text{ \AA}, \quad \cos^2 \alpha = 0,2780, \quad \alpha = 58^{\circ}12'$$

ce qui conduit à un angle au sommet de $116^{\circ}24'$, à peine plus grand, ce qui était attendu d'ailleurs, que l'angle du tétraèdre. La distance C — O déduite des mesures de diffraction électronique ⁽⁶³⁾ est évaluée à $1,50 \text{ \AA}$, en très bon accord avec la valeur trouvée pour r .

Le nombre des fréquences fondamentales de l'éther méthylque est de sept, trois étant dues au triangle ABA, les quatre autres au groupement CH³. Une formule, analogue à la relation (25), p. 47, permet de situer une fréquence de déformation vers 520-550, non mesurée dans le spectre Raman (Sirkar trouve deux fréquences, vers 333 et 416, valeurs qui paraissent trop faibles et dont l'intensité réduite suggère une origine d'intercombinaison. En considérant, toutefois, 416 comme fréquence de déformation, il calcule, à l'aide des relations données par Dadiou et Kohlrausch, les valeurs 1102; 1035 et 420 comme fondamentales du triangle, ce qui lui donne $53^{\circ}42'$ pour valeur de l'angle au sommet. La concordance des nombres calculés et observés est assez faible).

A l'aide des données moléculaires ainsi obtenues, on peut calculer les trois moments d'inertie de la molécule d'éther méthylque et on trouve les valeurs

$$I_1 = 76,6 \cdot 10^{-40}; \quad I_2 = 87,6 \cdot 10^{-40}; \quad I_3 = 11,0 \cdot 10^{-40}.$$

Passons maintenant à l'éther éthylique. Le nombre total des fréquences fondamentales de cette molécule s'élève à seize.

⁽⁶³⁾ WIERL. *Ann. de Phys.*, **13**, 453, 1932.

TABLEAU XVI. — $C_2H_5-O-C_2H_5$.

	Smith-Boord	Coblentz	Stansfeld	Eff. Raman	Bande	Fréq. calc.
	1,02 9 804		1,215 8 230		$7\nu_1$	10 185
	1,20 8 333				$3\nu_2; 6\nu_4$	8 790 8 730
	1,38 7 246		1,444 6 925		$5\nu_1$	7 275
	1,71 5 847		1,775 5 634		$4\nu_1; 2\nu_2$	5 820 5 860
2,35 4 255	2,34 4 273		2,361 4 235		$3\nu_1$	4 365
		2,50 4 000	2,775 3 604	2 978	$4\nu_1$	3 708
				2 930	$3\nu_2$	3 444
3,39 2 949		3,45 2 898		2 866	ν_4	2 978
					ν_2	2 930
4,50 2 222					ν_3	2 866
5,10 1 961		5,15 1 942			$2\nu_2$	2 206
6,92 1 445		7,00 1 428			$2\nu_1$	1 854
7,20 1 388		7,30 1 369		1 455	ν_1	1 455
7,87 1 271		7,80 1 282			$\nu_4 + \nu_6$	1 380
8,70 1 149		8,75 1 142		1 270	$\nu_4 + \nu_6$	1 278
		9,25 1 081		1 148	ν_2	1 148
		9,60 1 041		1 077	$2\nu_4$	1 080
9,55 1 047		10,20 980		1 038	$\nu_3 + \nu_4$	1 034
10,70 934*		10,75 930			$2\nu_3$	988
11,75 851		12,00 833		927	ν_1	927
13,30 752				840	ν_6	840
14,15 706		14,00 714			$2\nu_1$	750
					ν_4	540
				540	ν_6	494
				494	ν_5	438
				375	ν_1	375

En effet, outre les trois fréquences du groupement CH^2 et les quatre fréquences du groupement CH^3 , la molécule, considérée comme un W ayant deux plans de symétrie et un axe binaire possède neuf fréquences fondamentales. On peut montrer qu'elles appartiennent aux quatre types différents suivants :

a) Premier type, où le moment électrique varie parallèlement à l'axe binaire. Il comprend quatre vibrations.

b) Un type de moment électrique nul, donc inactif dans l'infrarouge. Il comprend la vibration symétrique hors du plan de la molécule.

c) Un type, où le moment électrique varie perpendiculairement au plan de symétrie qui n'est pas le plan de la molécule, donc dans ce dernier plan et perpendiculairement à l'axe binaire. Ce type comprend trois vibrations différentes.

d) Quatrième et dernier type, où la variation de moment électrique se fait perpendiculairement au plan de la molécule.

Toutes ces neuf fréquences fondamentales sont simples, la symétrie de la molécule n'amenant aucune dégénérescence. En comparant les spectres Raman de l'éther éthylique et de l'éther méthylique, on est frappé de l'identité de certaines raies. Ceci conduit à admettre, pour le premier, un certain nombre de vibrations, où les groupes intéressés sont semblables à ceux de l'éther méthylique, donc des vibrations (au nombre de trois) du triangle $(\text{CH}^2)^2 = \text{O}$. En faisant le calcul, à l'aide des relations (26), et prenant comme valeurs des constantes, les nombres trouvés alors, on calcule les deux fréquences de valence 940 et 1166 (valeurs mesurées 927 et 1148). En plus, il y a une fréquence de déformation, qui doit probablement être la fréquence 494 mesurée par Sirkar ⁽⁶⁴⁾.

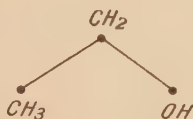
⁽⁶⁴⁾ Comparer avec le calcul fait par DADIEU et KOHLRAUSCH (*Wien. Ber.*, 137, 165, 1930) pour la molécule analogue du propane, et qui donne 1080 ; 980 et 400, pour les trois fréquences du triangle.

Par des procédés analogues, en considérant les deux triangles latéraux, donc en faisant intervenir les groupements méthyle, on peut, quoique avec moins de précision, obtenir deux nouvelles fréquences de valence, l'une vers 850, notée ν_6 dans le tableau XVI, l'autre vers 1050, qui peut être recouverte par la fréquence Raman 1028. L'exactitude du calcul n'est pas suffisante pour nous donner les autres fréquences et les autres attributions du tableau XVI, sont basées surtout sur des considérations d'intensités relatives.

Les mesures de Smith et Boord et celles de Stansfeld, dans le proche infrarouge, donnent toute une série de bandes qui sont les harmoniques supérieures des deux fréquences ν_1 et ν_2 appartenant aux groupements CH_2 et CH_3 . Il n'est donc pas surprenant que ces bandes proches soient peu différentes en positions et intensités relatives, des bandes analogues, mesurées par Sappenfield pour certains éthers-sels. Les valeurs mesurées ne sont pas suffisamment précises pour donner les chaleurs de dissociation de la liaison C — H.

Alcool éthylique.

En première approximation, on peut considérer la molécule d'alcool éthylique, comme ayant la forme d'un triangle isocèle, de modèle



La symétrie de la molécule est presque complète, même quant aux masses en présence. Les mesures de diffractions électroniques (Voir Wierl, *Ann. der Physik*, 13, 453, 1932) montrent, d'autre part, que les distances C — C et C — O sont pratiquement identiques et égales à 1,50 Å. Nous ver-

TABLEAU XVII. — C_2H_5-OH

	Lecomte	Sappenfeld	Smith-Boord	Stansfeld	Ef. Raman	Bande	Fréq. calc.
		0,886 11 287				$4\nu_2'$	11 712
		0,910 10 989				$6\nu_1 + 2\nu_2'$	11 154
		0,939 10 649				$5\nu_1 + 2\nu_2'$	10 271
		1,022 9 784	1,02 9 804			$\nu_1 + 3\nu_2'$	9 667
		1,072 9 394				$4\nu_1 + 2\nu_2'$	9 388
		1,190 8 403	1,18 8 474			$3\nu_2'$	8 784
		1,530 6 536	1,40 7 142	1,449 6 901		$\nu_1 + 2\nu_2'$	6 739
		1,577 6 342				$3\nu_2 + \nu_2'$	6 066
		1,711 5 844	1,72 5 814	1,775 5 634		$2\nu_2'$	5 856
		1,948 5 133				$2\nu_2 + \nu_2'$	5 020
		2,087 4 792		2,018 4 955		$2\nu_1 + \nu_2'$	4 694
2,10. 4 762		2,336 4 281	2,34 4 273	2,344 4 266		$3\nu_1'$	4 368
				2 510 3 084		$\nu_1 + \nu_2'$	3 076

3,40 2 941	3,40 2 941	2 974	ν_1	2 974
		2 928	ν_2	2 928
		2 876	$2\nu_1$	2 912
		2 823	ν_3	2 823
		2 637	$3\nu_1$	2 649
4,70 2 127			$2\nu_2$	2 092
5,32 1 879			$2\nu_1$	1 766
6,90 1 449			ν_1	1 456
7,17 1 394	7,35 1 360		$\left\{ \begin{array}{l} 2\nu_1 \\ \nu_3 - \nu_1 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1\ 360 \\ 1\ 367 \end{array} \right\}$
7,86 1 272		1 273	$\nu_1 + \nu_3$	1 309
9,60 1 041	9,60 1 041	1 046	ν_2	1 046
11,30 884	11,40 877	883	ν_1	883
11,90 840			$2\nu_3$	852
13,00 769			$\nu_1 - \nu_1$	776
14,10 ? 709				
14,70 680			ν_1	680
		426	ν_3	426

rons, d'ailleurs, que pour calculer le spectre de vibration de l'alcool éthylique, cette approximation est suffisante.

Le spectre infrarouge a été mesuré à l'état liquide par plusieurs auteurs, sont Puccianti ⁽⁵³⁾; Meyer et Bronk ⁽⁵⁴⁾; Weniger, Smith et Boord ⁽⁴⁸⁾; Meyer, Bronk et Levin ⁽⁵⁵⁾; Sappenfield ⁽⁴²⁾; Coblentz; Plyler et Burdine, Lecomte et Stansfeld. Les résultats de leurs mesures sont inscrits dans le tableau XVII.

Le spectre Raman a été étudié par Venkateswaran et Karl ⁽⁶⁵⁾, Ganesan et Venkateswaran ⁽³⁷⁾; Daure ⁽³⁹⁾; Dadiou et Kohlrausch, Venkateswaran et Bhagavantam ⁽⁶⁶⁾, Cleeton et Dufford ⁽⁶⁰⁾; Nisi ⁽⁶⁷⁾; Wood et Collins ⁽⁶⁸⁾ et paraît contenir les raies suivantes : (citées d'après Kohlrausch, *Der Smerkal Raman Effekt*, p. 309) 426 (1); 883 (5); 1 046 (3); 1 094 (1); 1 273 (1); 1 456 (4); 2 876 (4); 2 928 (7); 2 974 (5). Wood et Collins citent en plus les raies 443 (2); 1 115 (1); 1 162 (1); 1 481 (4); 2 637 (0); 2 714 (1) et 2 823 (2), non mentionnées par les autres auteurs.

Nos mesures sur la vapeur (pression 28 mm.) s'étendent entre 1,7 μ et 16,4 μ et leurs résultats sont contenus dans le tableau XVII et la fig. 11.

La molécule d'alcool éthylique possède 13 fréquences fondamentales, trois étant dues au triangle $(CH^3) - (CH^2) - (OH)$, trois au groupement CH^2 , quatre au groupement CH^3 et trois au groupement oxyhydryle OH.

Les fréquences du triangle d'ensemble se calculent facilement, en admettant l'approximation citée au début de ce paragraphe, par l'application des relations analogues à (26). Remarquons que le fait d'adopter cette approximation pour la molécule d'alcool revient à faire le calcul pour la molécule

⁽⁶⁵⁾ VENKATESWARAN-KARL. *Z. Phys. Chem*, **4**, 466 1928.

⁽⁶⁶⁾ VENKATESWARAN et BHAGAVANTAM. *Ind. Journ. Phys.*, **5**, 129, 1930.

⁽⁶⁷⁾ NISI. *Jap. Journ. Phys.*, **6**, 1, 1930.

⁽⁶⁸⁾ WOOD et COLLINS. *Phys. Rev.*, **42**, 386, 1932.

de propane. En fait, abstraction faite du groupement OH, il y a une grande analogie entre les spectres de vibration de l'alcool éthylique et du propane.

Prenons pour ce calcul, les valeurs suivantes des constantes : $r = 1,50 \text{ \AA}$, donné par la méthode de diffraction électronique pour les distances C — C et C — O ; $\cos^2 \alpha = 0,3295$ (α étant 55° , la moitié de l'angle du tétraèdre) et $K = 27$ volts, la valeur moyenne de la constante de force intervenant dans les relations données par Mecke. On tire pour ν_1 et ν_2 les valeurs 867 et 1035, très proches des valeurs

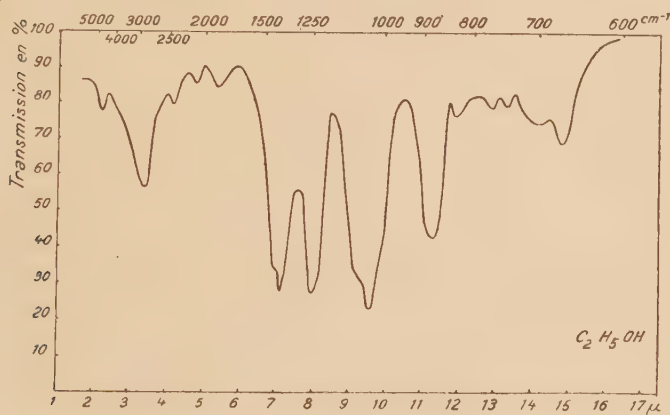


Fig. 11.

mesurées 883 et 1046 cm^{-1} . La fréquence de déformation ν_3 sera représentée par la plus basse des fréquences Raman 426 cm^{-1} .

La fréquence, marquée ν_1'' , paraît selon toute probabilité, être une fréquence hors du plan de la molécule, due surtout au groupement OH. Le fait qu'elle ne paraît pas dans le spectre Raman, tout en étant assez forte dans l'infrarouge, semble confirmer cette attribution.

Grâce aux mesures de Sappenfield et de Smith et Boord, dans le tout proche infrarouge, on peut suivre plusieurs

séries d'harmoniques et de bandes d'intercombinaison dans ce domaine. Il faut remarquer, pour ces mêmes bandes, les mesures faites par Stansfeld sur les vapeurs, où quelques déplacements de maxima ont pu être mis en évidence. (Bande $1,576 \mu$ du liquide qui se déplace à $1,449 \mu$ pour la vapeur à 86°).

Les mesures semblent toutefois assez peu sûres, pour qu'on ne puisse tirer aucune conclusion sur les chaleurs de dissociation des liaisons C — H.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

A l'aide d'un spectrographe Hilger D 42, à prisme de sel gemme, j'ai mesuré les spectres d'absorption, entre $1,5 \mu$ et $16,5 \mu$, d'une série de substances, appartenant aux familles suivantes : aldéhydes et cétones, formiates, acétates et propionates aliphatiques, alcool éthylique et éther éthylique.

Ces corps ont été étudiés à l'état de vapeur, à basse pression. En effet, un très grand nombre de substances sont associées à l'état liquide, et les forces moléculaires introduites du fait de cette association, de même que les changements de la configuration moléculaire, ainsi modifiée, apportent des variations dans les spectres de vibration de ces composés. Comme la constitution des liquides n'est pas bien connue, il est préférable, pour l'interprétation des résultats, de s'adresser aux vapeurs.

La discussion faite à propos de chaque substance a montré que les résultats ainsi obtenus, complétés à l'aide des données fournies par l'effet Raman et les mesures faites dans le très proche infrarouge (par voie photographique ou autre, donne une idée assez précise des spectres de vibration de ces composés.

Lorsque la molécule possède une structure simple, ayant certaines symétries, le calcul permet de retrouver, *à priori*, les fréquences fondamentales de vibration, comme le montre, par exemple, l'étude faite sur l'aldéhyde formique, l'acétone, l'éther méthylique ou l'alcool éthylique. Pour ce calcul, il faut faire appel, pour les distances interatomiques, aux données de la diffraction électronique. Inversement, la connaissance de ces fréquences fondamentales permet de déduire

les dimensions linéaires et angulaires de la molécule, donc les moments d'inertie de celle-ci. Pour le cas de l'aldéhyde formique, j'ai trouvé, par exemple, les valeurs

$$I_1 = 2,7 \cdot 10^{-40}; I_2 = 21,9 \cdot 10^{-40}; I_3 = 24,6 \cdot 10^{-40}$$

en excellent accord avec les résultats obtenus par l'étude de la structure fine des bandes infrarouges ($I_1 = 2,7 \cdot 10^{-40}$; $I_2 = 18 \cdot 10^{-40}$; $I_3 = 21 \cdot 10^{-40}$) ou ultraviolettes ($I_1 = 2,951 \cdot 10^{-40}$; $I_2 = 21,63 \cdot 10^{-40}$; $I_3 = 24,58 \cdot 10^{-40}$).

Il faut remarquer que, dans bien des cas, ces moments ne pourraient être obtenus par la méthode habituelle des structures de rotation des bandes d'absorption, à cause, justement, de leurs valeurs élevées, donnant des structures très serrées, difficilement résolubles par les moyens actuellement connus. J'ai trouvé, par exemple, pour l'acétone, les valeurs

$$I_1 = 10,8 \cdot 10^{-39}; I_2 = 6,7 \cdot 10^{-39}; I_3 = 17,5 \cdot 10^{-39}$$

et pour l'éther méthylique

$$I_1 = 76,6 \cdot 10^{-40}; I_2 = 87,6 \cdot 10^{-40}; I_3 = 11,0 \cdot 10^{-40}$$

Les molécules ne possédant pas de caractères de symétrie, se prêtent difficilement à des calculs *à priori*. On peut, toutefois, à l'aide d'analogies avec des corps déjà étudiés, pour lesquels ces calculs ont pu être faits, évaluer leurs fréquences fondamentales. Une fois ces dernières obtenues, le spectre entier de la substance peut être expliqué, à l'aide d'harmoniques ou bandes d'intercombinaison, qui se laissent aisément calculer. On peut, ainsi, mettre en évidence des suites assez importantes d'harmoniques, qui, pour la plupart, se trouvent dans le très proche infrarouge. Pour certaines substances, pour lesquelles les mesures sont particulièrement précises, l'anharmonicité constatée dans ces suites permet de déduire le travail de dissociation de la liaison principalement intéressée dans la vibration.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Absorption de l'infra-rouge dans les cristaux.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 25 Janvier 1933.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris :

S. CHARLÉTY.

